THESE

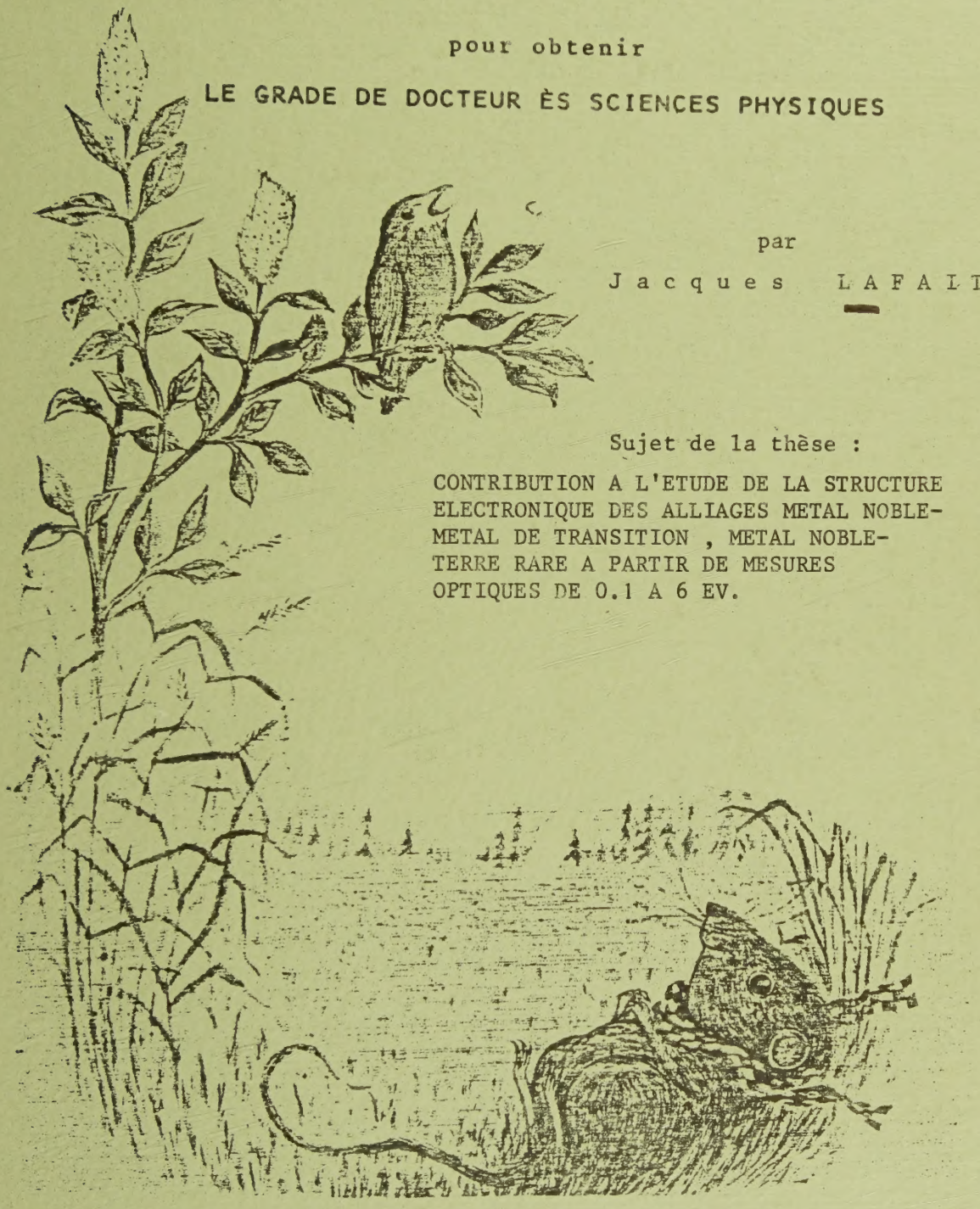
PARIJS

présentée

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES



par

Jacques LAFAIT

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES METAL NOBLE-METAL DE TRANSITION , METAL NOBLE-TERRE RARE A PARTIR DE MESURES OPTIQUES DE 0.1 A 6 EV.

Soutenue le 12 avril 1976 devant la Commission d'Examen

M.	F.ABELES	Président
M.	D.BEAGLEHOLE	Examinateurs
Mme	F.CYROT	
M.	M.FRANCON	
M.	J.FRIEDEL	
M.	F.PRADAL	

THÈSE

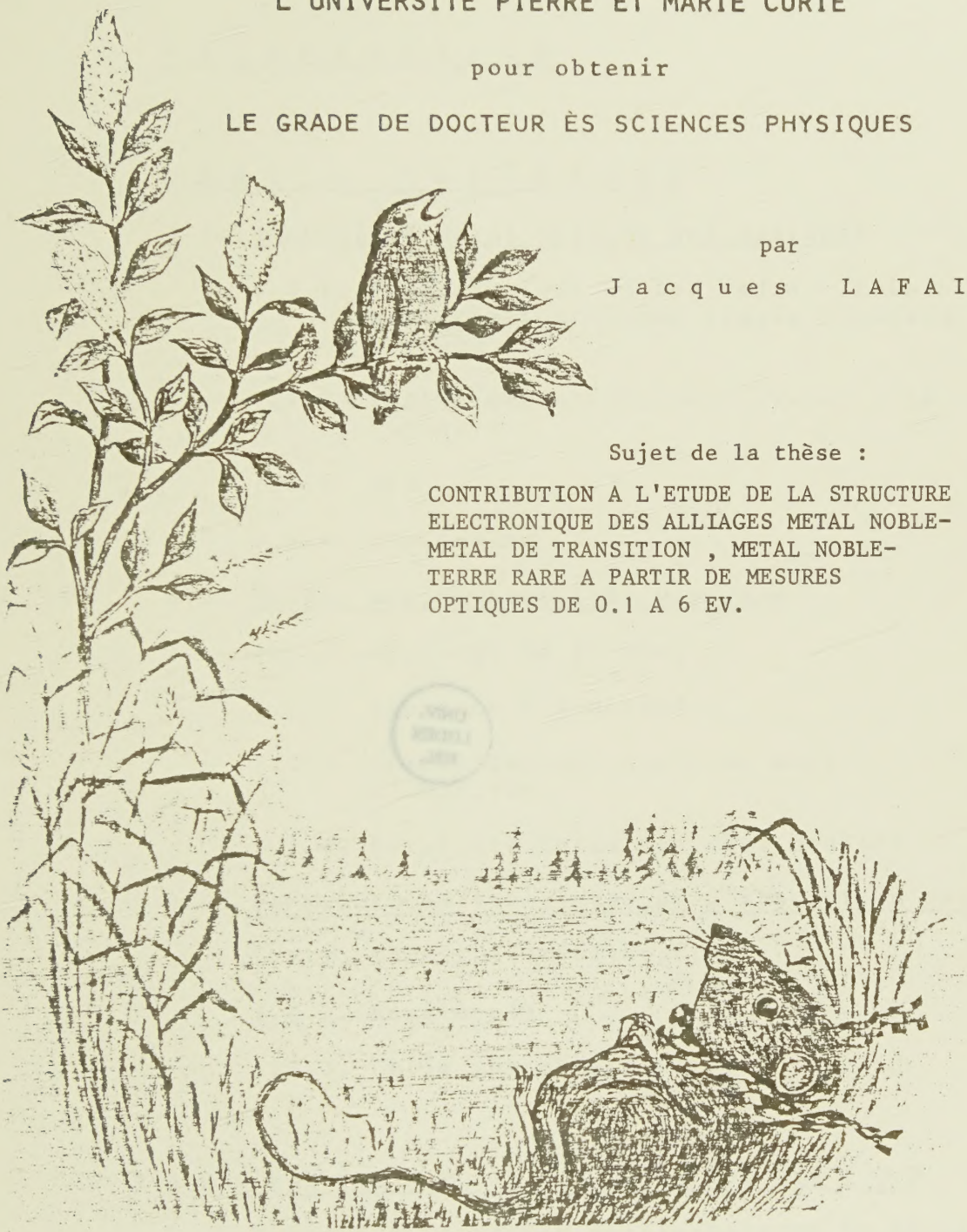
présentée

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES



par

Jacques LAFAIT

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES METAL NOBLE-METAL DE TRANSITION , METAL NOBLE-TERRE RARE A PARTIR DE MESURES OPTIQUES DE 0.1 A 6 EV.

Soutenue le 12 avril 1976 devant la Commission d'Examen

M.	F.ABELES	Président
M.	D.BEAGLEHOLE	Examinateurs
Mme	F.CYROT	
M.	M.FRANCON	
M.	J.FRIEDEL	
M.	F.PRADAL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

P L A N

I N T R O D U C T I O N

1 P A R T I E T H E O R I Q U E

1.1. Historique de la théorie des alliages

1.1.1. Approximation du 1er ordre - faible perturbation: bande rigide - cristal virtuel

1.1.2. Fortes perturbations: niveaux liés virtuels

1.1.3. CPA

1.1.4. Conclusion

1.2. Modèle des niveaux liés virtuels

1.2.1. Approche de Friedel

1.2.2. Approche d'Anderson

1.2.3. Formalisation simple du modèle d'Anderson

1.2.4. Parallèle entre les deux modèles

1.3. Formulations théoriques de l'absorption optique

1.3.1. Caroli et Kjöllerström

1.3.2. Beaglehole

1.3.3. Celle que j'ai utilisée

2 R E S U L T A T S E T D I S C U S S I O N

2.1. Présentation rapide des techniques et méthodes utilisées

2.2. Synthèse des résultats concernant les NLV

2.2.1. Position et largeur

2.2.2. Nombre d'électrons dans le NLV

2.2.3. Densité d'états d au niveau de Fermi

2.2.4. Résistivité résiduelle électrique

2.2.5. $1/\tau_i(0)$ ou V_{sd}^2

2.2.6. Densité d'états dans la bande de conduction au niveau de Fermi

2.2.7. Remarque sur AgPd

2.2.8. Quelques conclusions

2.3. Etude détaillée de chaque alliage

2.3.1. AuPd

2.3.2. AgPd

2.3.3. CuPd

2.3.4. Ag-terres rares

2.4. Palladium pur

3 P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

3.1. Préparation et caractérisation des couches minces

3.1.1. Préparation des couches minces

3.1.2. Mesures électriques

3.1.3. Structure, épaisseurs, concentration

3.2. Mesures optiques

3.2.1. Détermination de l'indice complexe à partir de R et T dans le cas banal

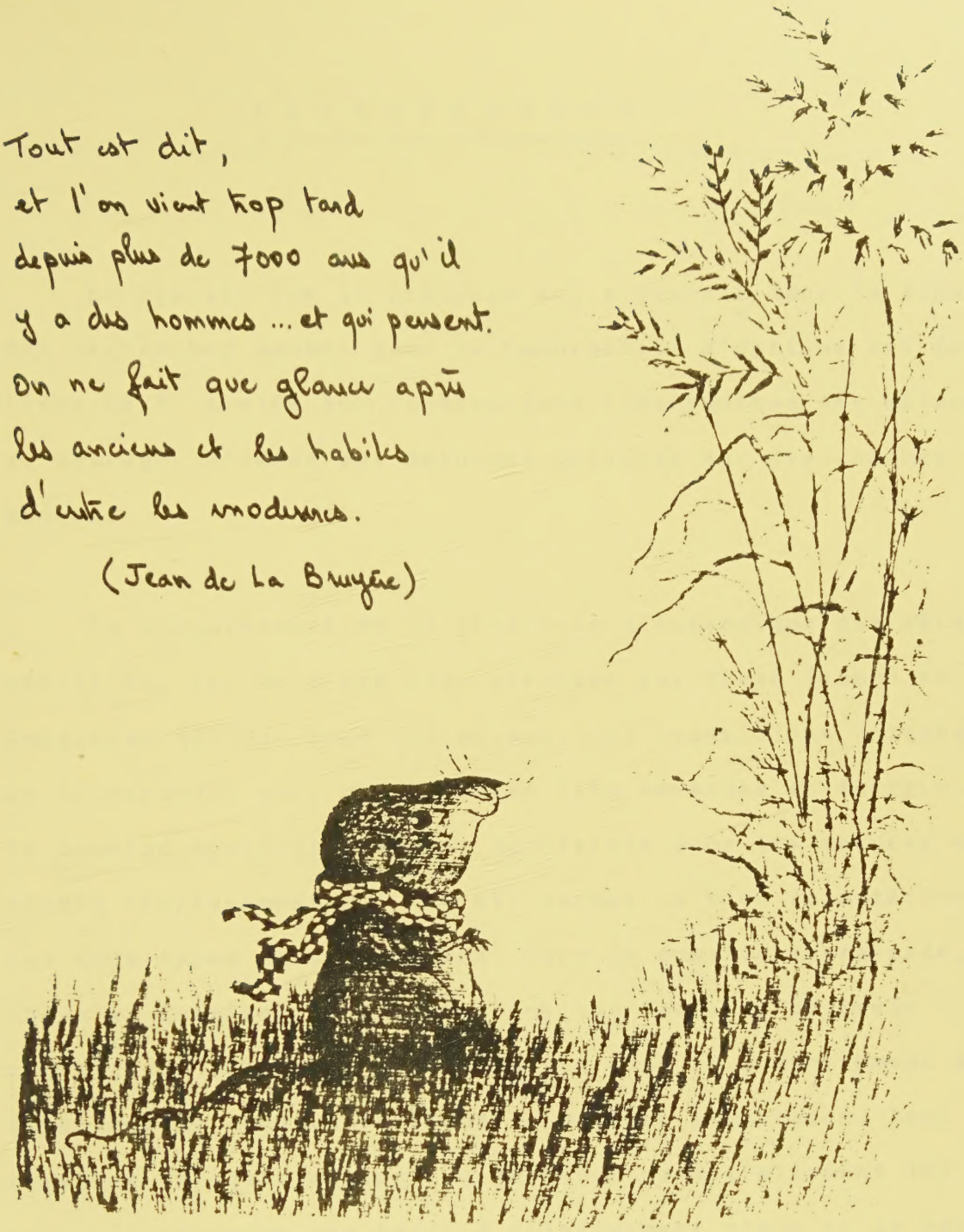
3.2.2. Détermination de l'indice complexe dans le visible dans les cas litigieux

3.2.3. Détermination de l'indice complexe dans l'infra-rouge

C O N C L U S I O N

Tout est dit,
et l'on vient trop tard
depuis plus de 7000 ans qu'il
y a des hommes ... et qui pensent.
On ne fait que glaner après
les anciens et les habiles
d'entre les modernes.

(Jean de La Bruyère)



E R R A T A

Page 12, ligne 12	lire	"succincte"	au lieu de	"succinte"
Page 3, ligne 19		"Spicer"		"Picer"
Page 21, ligne 20		" $\mathcal{D}_2$"		" 2"
Page 25, ligne 15		"1e"		"1a"
Page 30, ligne 4		"$\Delta\mathcal{E}_2$"		"Δ_2 "
Page 48, ligne 13		"plausible"		"pausible"
ligne 24		"N_d"		"E_f"
Page 63, ligne 10		"6 eV^{-1}"		"3 eV^{-1}"
ligne 17		"proportionnel"		"proportionnal"
Page 67, ligne 27		"sensibles"		"senbles"
Page 90, ligne 20		"cristaux"		"cristau"

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0011

I N T R O D U C T I O N

Le travail que je présente ici s'inscrit dans la ligne des recherches menées dans le Laboratoire d'Optique des Solides de F. Abelès sur la structure électronique des métaux et alliages étudiée par méthodes optiques sur des couches minces.

La connaissance de la structure électronique des métaux nobles Au, Ag, Cu a été bien précisée par Theye {1968} et Couzineau {1970}. Dans ces métaux, les transitions intrabandes et interbandes sont relativement bien séparées en énergie et le domaine spectral aisément accessible pour les mesures optiques (typiquement 0.5 - 6 eV) permet de bien caractériser ces deux types de transitions. Dans le domaine intrabande, Theye et Couzineau ont montré que les formules de Drude constituent une bonne approximation pour le comportement des électrons de conduction. Dans le domaine interbande, les spectres optiques mettent en évidence essentiellement les transitions entre une bande d relativement plate et la bande de conduction au niveau de Fermi avec des contributions plus faibles de transitions entre bandes de conduction au voisinage de points critiques. L'influence de la structure cristalline des couches minces sur leurs propriétés optiques a été d'autre part systématiquement étudiée.

La première mise en évidence optiques des niveaux liés virtuels associés à une impureté de transition dans un métal normal ou noble (NLV) a été réalisée par Abelès {1962} sur Au Ni; le NLV se manifestait par l'apparition d'une absorption anormale dans le domaine des grandes longueurs d'onde ($\lambda \simeq 2.5\mu$) les spectres optiques restant par ailleurs pratiquement inchangés par rapport à la matrice pure.

Le laboratoire possédant une bonne connaissance théorique et pratique des métaux nobles, et la preuve ayant été faite sur AuNi que l'on pouvait mettre en évidence optiquement les NLV, la voie était ouverte à une étude plus systématique des alliages entre métaux nobles et métaux de transition.

Nous avons choisi d'étudier l'impureté Palladium dans les matrices de métaux nobles pour des raisons d'ordre pratique et théorique:

(1) nous maîtrisons la métallurgie de couches minces de métaux nobles dont les propriétés optiques sont très proches de celles du métal massif;

(2) Pd donne des solutions solides en tout concentration dans Au, Ag et Cu. Ces alliages sont désordonnés dans les cas AuPd et AgPd. Dans le cas CuPd, il existe dans certains domaines de concentration des phases ordonnées, qui sont les phases stables à température ambiante; mais on peut toujours obtenir des alliages désordonnés sous forme métastable par co-évaporation des deux constituants;

(3) les techniques d'évaporation de Pd sont voisines de celles des métaux nobles et les problèmes de contamination ne sont pas critiques;
(4) les alliages obtenus n'étant pas magnétiques, le modèle des NLV peut s'y appliquer quantitativement d'une manière relativement simple.

La plupart des résultats dont on dispose sur les alliages de ce type pour tester la théorie des NLV concernent la résistivité, la chaleur spécifique électronique ou le pouvoir thermoélectrique qui ne sont déterminés que par les propriétés électroniques au voisinage immédiat du niveau de Fermi. Les mesures optiques, par contre, explorent un large domaine d'énergie de part et d'autre de E_F et permettent ainsi, en balayant la densité d'états supplémentaire introduite par l'impureté, d'obtenir plus de renseignements sur les interactions en jeu.

Des études en XPS (Hüfner et al. {1973}) et UPS (Norris et al. {1971}) ont été faites sur ces alliages, notamment AgPd, tandis que Seib et Picer {1970} étudiaient CuNi par photoémission. Elles donnent une image des densités d'états de la matrice et de l'impureté mais ne permettent que des vérifications qualitatives du modèle. Elles sont de plus totalement inopérantes à faibles concentrations où les densités d'états sont peu modifiées.

Les quelques mesures optiques faites sur l'ensemble de ces alliages par Myers et al. {1968}, sur AuPd par Thèye {1968} et sur AgPd par Ferraton et al. {1975} n'ont pas fait l'objet d'une interprétation quantitative dans le cache du modèle des NLV. La seule étude optique exploitée quantitativement, sur les alliages présentés dans ce travail, avec le modèle est celle de Callender et Schnatterly {1973} sur AgPd, avec une technique de préparation des échantillons, une méthode de mesure et une exploitation du modèle différentes des miennes. J'en ferai une étude comparative dans le cours du développement. Il faut également citer les analyses de Drew et Doezena {1972}, Lao et al. {1974} et Bassett et Beaglehole {1976} sur des alliages CuNi et AuNi .

Dans une première partie, je présente brièvement une rétrospective historique de la théorie des alliages métalliques. Je montre pourquoi j'ai retenu le modèle des NLV, modèle que j'étudie ensuite dans le détail. Les diverses formulations théoriques de l'absorption optique développées à partir de ce modèle sont ensuite discutées et je propose une formulation adaptée aux mesures optiques réalisées sur les couches minces.

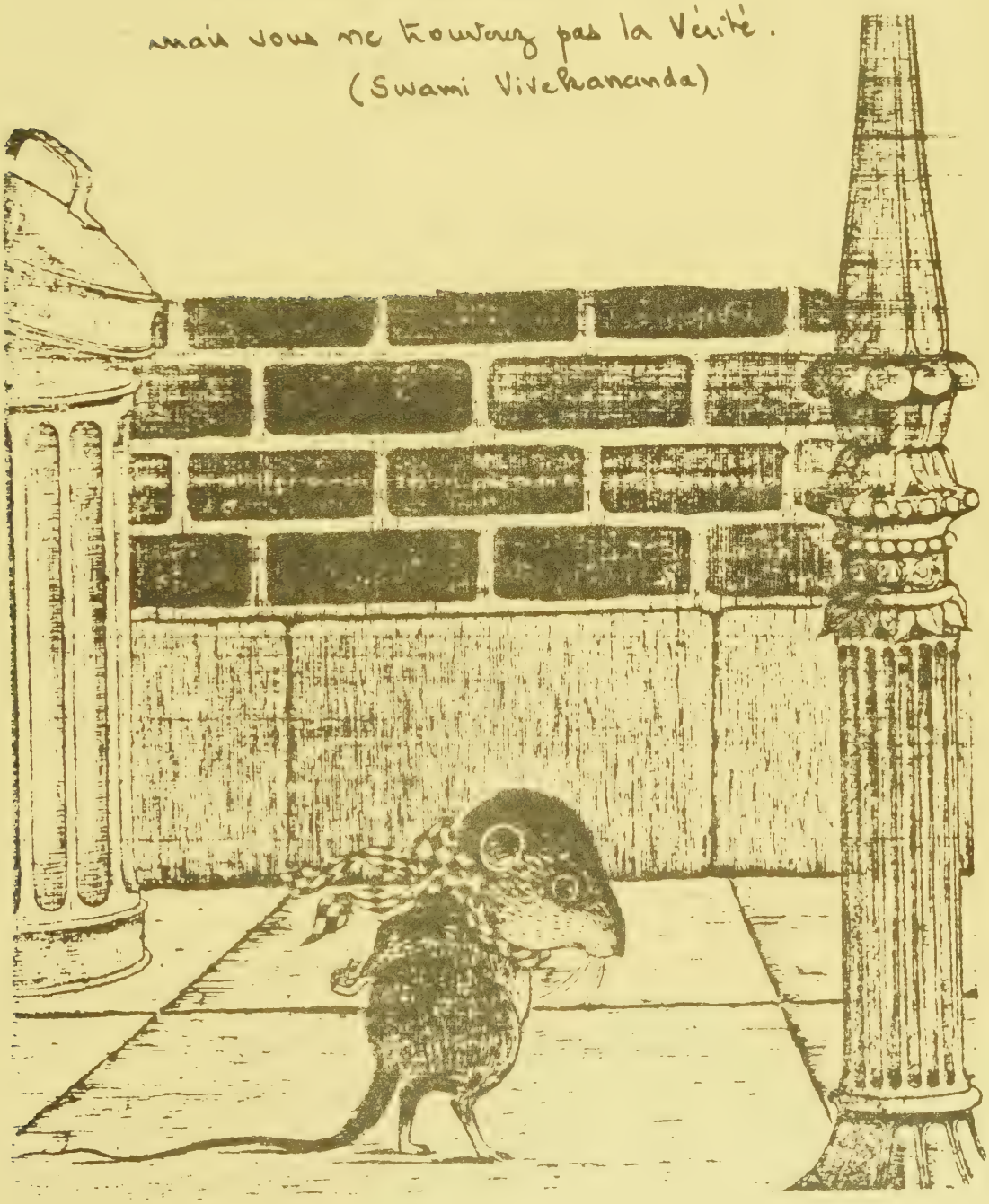
Je présente ensuite dans une seconde partie les résultats obtenus sur AuPd, AgPd, CuPd. Je compare et discute les résultats dans le cadre du modèle des NLV. J'analyse le domaine des transitions interbandes par comparaison avec la matrice pure. Je discute également le cas des phases ordonnées obtenues

dans CuPd. Je présente enfin les résultats obtenus sur des alliages entre métal noble et terre rare, AgLu et AgTm, systèmes dans lesquels des NLV peuvent exister, mais n'ont jamais été observés optiquement. Je m'attache enfin à préciser la connaissance des propriétés de l'impureté Pd utilisée dans les alliages, encore mal connues.

Dans une dernière partie, je développe les méthodes et les techniques utilisées pour ces études. Je présente notamment deux photomètres pour le visible et l'infra-rouge que j'ai dû mettre au point pour résoudre certains problèmes de mesures insolubles avec les appareils du commerce.

PARTIE THEORIQUE

Si vous venez avec votre seul intellect,
Vous pouvez faire un peu de gymnastique mentale,
construire des théories intellectuelles,
mais vous ne trouverez pas la Vérité.
(Swami Vivekananda)



1 PARTIE THEORIQUE

Dans cette partie, je présente un bref rappel historique de la théorie des alliages: bande rigide, cristal virtuel, niveaux liés virtuels, CPA. Je développe ensuite le modèle des niveaux liés virtuels à partir des approches de Friedel et d'Anderson. Je détaille enfin les formulations théoriques de l'absorption optique faites par Caroli, Kjöllerström et Beaglehole à partir de ce modèle pour terminer avec la formulation que j'ai mise au point et utilisée dans ce travail.

1.1. HISTORIQUE DE LA THEORIE DES ALLIAGES

Quitte à bouleverser un peu la chronologie, je présente d'abord les approximations valables pour les faibles perturbations: la bande rigide et le cristal virtuel; puis le modèle des niveaux liés virtuels (NLV) applicable dans le cas des fortes perturbations pour de faibles concentrations en impureté et enfin l'approximation du potentiel cohérent (CPA) valable en principe dans tous les cas.

1.1.1. Cas des faibles perturbations

1.1.1.1. Bande rigide

Dans le cas des faibles perturbations, Mott et Jones ont introduit en {1936} l'approximation de la bande rigide. Dans ce modèle, le potentiel de l'alliage est construit à partir du potentiel périodique V_m de la matrice pure, la différence de potentiel ΔV entre matrice et impureté étant traitée comme une faible perturbation $V = V_m + \Delta V$. Les fonctions d'onde des électrons de l'alliage sont alors identiques à celles des électrons dans la matrice pure et leur spectre d'énergie est déterminé par une théorie des perturbations au 1er ordre.

En terme de bandes d'énergie, la forme de la densité d'états de l'alliage est alors la même que celle de la matrice pure quelle que soit la concentration; les bandes sont par contre globalement (rigidement) déplacées en énergie, ce qui revient à dire que seul le niveau de Fermi déterminé par rapport à la bande de conduction se déplace en fonction de la variation du nombre d'électrons de conduction par atome.

Cette approximation de la bande rigide est applicable:
- si la différence de potentiel entre les constituants est faible;
- si les fonctions d'onde des électrons sont délocalisées (assimilables à celles des électrons libres).

Plus tard, Friedel {1954} montre que les atomes de

l'impureté doivent être écrantés par les électrons de conduction de la matrice. Bande de conduction et niveau de Fermi présentent alors des variations locales au voisinage de l'impureté. Aux fortes concentrations, il y a déplacement en bloc de la bande de conduction et la variation du niveau de Fermi par rapport à cette bande est inférieure à celle qu'on attendait de la théorie simple.

L'alliage AgIn à 13% at. In étudié par Nilsson {1971} constitue un bon exemple d'application de ce modèle. Optiquement on observe un déplacement du bord d'absorption de Ag (correspondant à des transitions entre haut de la bande d et E_F) d'environ 0.3 eV. L'application du modèle des bandes rigides attribuerait ce déplacement du bord d'absorption à un accroissement du niveau de Fermi de 0.3 eV, la bande d restant fixe. Or le calcul du remplissage de la bande de conduction, dans le cadre du modèle, conduirait à une augmentation de 1 eV, bien supérieure à celle qui a été observée. Si l'on tient compte des effets d'écrantage, le déplacement du niveau de Fermi est ramené à 0.2 eV, ce qui est relativement en accord avec les résultats expérimentaux.

1.1.1.2. Cristal virtuel

Dans le même ordre d'idée, pour les alliages en toutes concentrations, a été développée l'approximation du cristal

virtuel où le potentiel dans l'alliage est supposé périodique et égal au potentiel moyen $V_{AB} = c\ V_A + (1-c)V_B$. Ceci suppose implicitement que l'amplitude des fonctions d'onde sur les atomes des deux composantes soient les mêmes. Cette situation est réalisée par exemple pour les électrons de conduction dans les alliages entre métaux nobles, mais ne l'est pas du tout pour les électrons localisés comme les électrons d.

Malgré les modifications à cette théorie introduites par Stern {1966, 1967}, les limitations sont les mêmes que celles de la théorie de la bande rigide à savoir:
- un accord semi-quantitatif en ce qui concerne les propriétés électroniques au niveau de Fermi (AgPd, Lee et Lewis {1969};
- un désaccord total avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne les bandes d. Les résultats de photoémission sur CuNi (Seib et Spicer {1970}) et AgPd (Norris et Myers {1971}) montrent bien qu'au lieu d'une bande d comme dans l'alliage il y a une sous-bande d'impureté distincte de la bande d de la matrice.

1.1.2. Cas des fortes perturbations

C'est alors qu'intervient le concept de niveau lié virtuel introduit par Friedel {1956, 1958, 1962} pour expliquer les moments magnétiques localisés associés aux atomes de métaux de transition dissous dans des métaux normaux ainsi

que les déviations à la loi de Norbury observées dans la variation de la résistivité résiduelle en fonction du numéro atomique de l'impureté.

Dans ce modèle (sur lequel je reviens en détail en 1.2.) Friedel considère la diffusion des électrons de conduction par le potentiel de l'impureté et montre qu'une résonance dans la composante d donne naissance à un état localisé d'impureté de forme lorentzienne. Anderson {1961}, partant d'hypothèses un peu différentes, aboutit sensiblement au même résultat.

Sans entrer maintenant dans le détail de ces modèles, il convient de signaler qu'ils considèrent les impuretés sans interaction et s'appliquent donc à des alliages dilués. Les modèles rendent alors compte d'une façon très satisfaisante des mesures d'absorption optique ou de photoémission sur les alliages métal noble - métal de transition (Seib et Spicer {1970}).

1.1.3. Dans tous les cas: CPA

En {1967, 1969} Soven proposait une théorie générale valable dans le cas des alliages binaires désordonnés où existe un potentiel local élevé. Cette approximation du potentiel cohérent (CPA) résulte de la solution des équations

de diffusion multiple dans une approximation (dite "single site") qui consiste à remplacer le cristal réel par un milieu effectif tel que le fait de mettre en un site donné un atome réel à la place de ce milieu ne produit pas de diffusion supplémentaire en moyenne.

Contrairement donc au modèle du cristal virtuel, l'alliage n'est plus représenté par un potentiel moyen mais par un potentiel effectif déterminé de façon self-consistante. Ce potentiel effectif dépend de l'énergie et est complexe, la partie imaginaire représentant l'amortissement des états électroniques dû au désordre. Velicky, Kirkpatrick et Ehrenreich {1968} ont développé ce modèle pour l'appliquer quantitativement aux alliages Cu-Ni (Kirkpatrick et al. {1970}) étudiés par photoémission. Le modèle a ensuite été adapté pour les alliages entre métaux nobles par Levin et Ehrenreich {1971}).

Les résultats obtenus à partir de ce modèle pour les alliages entre métaux nobles et métaux de transition sont en bon accord avec les expériences de photoémission et d'absorption optique (AgPd, Stocks et al. {1973}, Norris et Myers {1971}). Ces résultats sont d'autre part consistants avec ceux du modèle des NLV à faibles concentrations.

La CPA permet également une bonne description des densités d'états dans les alliages désordonnés entre métaux

nobles en toutes concentrations (Brouers et al. {1974}, Rivory {1975}). Son exploitation pour obtenir des valeurs absolues des densités d'états est cependant assez complexe. Un reproche important qui peut être fait à cette méthode est qu'elle considère chaque atome au milieu d'un potentiel effectif unique. La CPA ne prend donc pas en compte l'environnement local qui diffère d'un atome à l'autre. Les phénomènes liés à la variation de la concentration en impuretés qui modifient cet environnement local risquent de ne pas être traduits dans cette approximation.

1.1.4. Conclusion

La présentation succinte de ces divers modèles montre clairement que, dans le cas des alliages entre métaux nobles et métaux de transition, deux modèles donnent des interprétations satisfaisantes: pour des concentrations en impureté faibles, la théorie des niveaux liés virtuels; en toute concentration mais particulièrement aux concentrations élevées, la CPA.

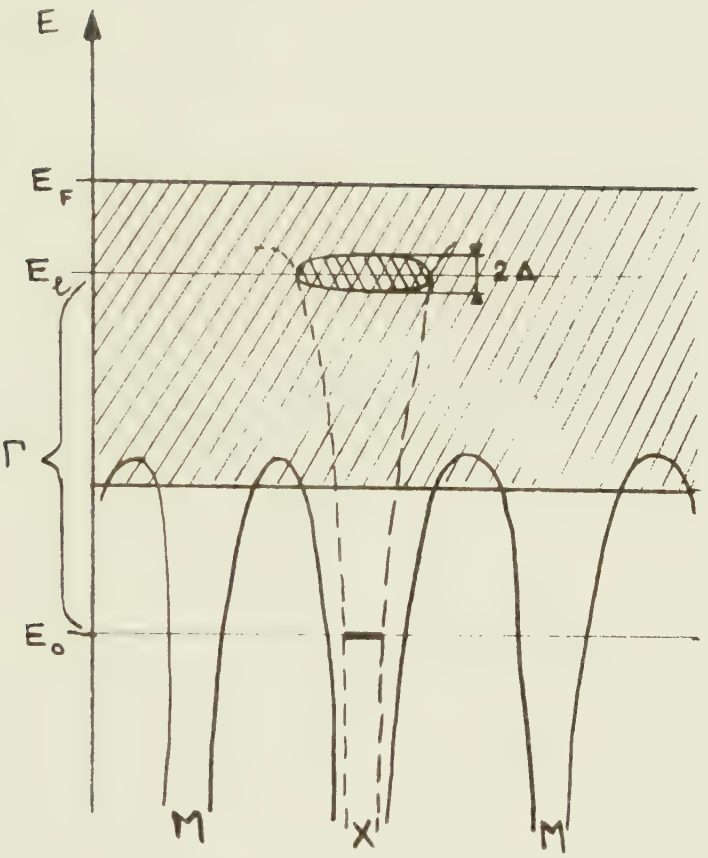
J'ai retenu le modèle des NLV car il permet à faible concentration une analyse quantitative des résultats peut-être plus rigoureuse, sa formulation restant en étroite liaison avec une interprétation physique des phénomènes.

1.2. MODELE DES NIVEAUX LIES VIRTUELS

1.2.1. Approche de Friedel

L'observation du comportement anormal de la résisti vité résiduelle $\delta\rho_e$ d'alliages de cuivre et d'aluminium avec des éléments de transition comme impuretés a suggéré à Friedel {1956} l'existence d'un processus de résonance entre électrons de conduction de la matrice et états d incomplets de l'élément de transition. $\delta\rho_e$, au lieu de varier proportionnellement au carré de la différence de valence entre éléments composants, présente des maximums importants pour certains éléments. Le processus résonant avancé pour expliquer ce phénomène présente une grande analogie avec la diffusion des électrons libres par les atomes d'un gaz. Voyons à partir de là comment Friedel développe son modèle dans les alliages.

L'introduction d'un atome d'impureté dans un métal représenté par un milieu uniforme d'électrons de conduction crée autour de l'atome d'impureté des accumulations de charg positives ou négatives. Le potentiel de l'impureté se trouve alors écranté par les électrons de conduction et n'est plus assez attractif pour accepter un niveau lié (3d dans le cas de Pd). Le niveau lié primitif du potentiel non écranté (niveau E_o sur la figure 1) va remonter en énergie et émerge dans le continuum des états d'énergie positive avec une



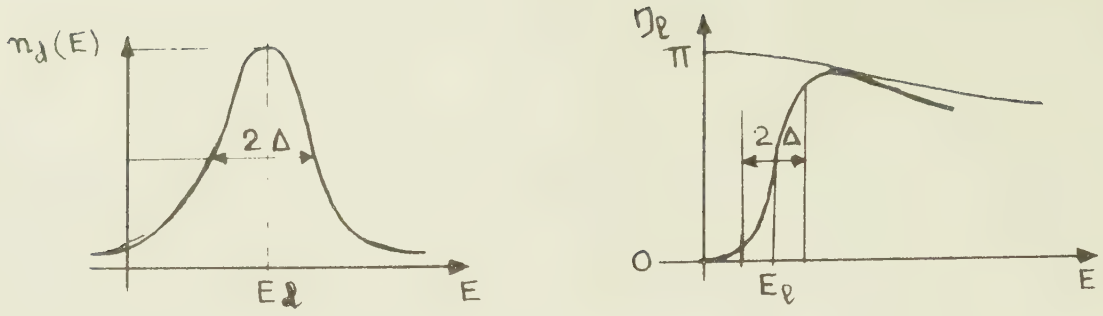
Emergence du nlv d'énergie E_1,
de largeur 2 Δ dans le continuum
E_f énergie de Fermi
E_0 énergie du niveau lié primitif
M atome de la matrice
X atome d'impureté

Figure 1

énergie E_ℓ. Dès lors l'état lié n'existe plus mais on peut toujours imaginer son existence avec une énergie positive E_ℓ et une largeur petite. Il va alors entrer en résonance avec les états de même symétrie du continuum des électrons de conduction d'énergie voisine (le couplage étant faible) et créer deux nouveaux états d'énergies un peu différentes; ces états résonnent à leur tour avec le continuum, etc...

Après ces multiples résonances, le niveau lié initial n'est plus bien défini ni en énergie ni dans l'espace; on dit qu'il est devenu un niveau lié virtuel et son existence n'est marquée (en première approximation) que par un changement dans la composante sphérique de même symétrie ℓ des fonctions d'onde des électrons de conduction. Cette composante ℓ présente un accoissement d'amplitude au voisinage de l'énergie E_ℓ, dans une étroite bande d'énergie 2Δ (fig. 2a). Le déphasage, quant à lui, passe rapidement de 0 à π dans cette bande d'énergie centrée sur E_ℓ (fig. 2b). Le processus de résonance n'a pas modifié le fait que la perturbation a introduit $(2\ell+1)$ états supplémentaires par spin au voisinage de E_ℓ (5 états par spin dans le cas d'un niveau d), états qu'on retrouve donc dans le niveau lié virtuel.

Dans la suite, compte tenu de l'impureté qui nous intéresse: Pd, nous parlerons exclusivement d'états d, par conséquent $\ell = 2$ et E_ℓ devient E_d.



(a) (b)

Figure 2

Le niveau lié virtuel, localisé sur l'atome d'impureté X, apparaît donc comme le résultat de la diffusion résonante des électrons de conduction par un état localisé créé par le potentiel V lié à l'atome X. La diffusion résonante peut alors être considérée comme la capture d'une particule libre par le niveau lié et sa réémission après le temps τ; la largeur finie 2Δ du niveau lié virtuel correspond alors à son temps de vie fini par $2\Delta \propto \frac{\hbar}{\tau}$

1.2.2. Approche d'Anderson

Une autre approche du problème a été faite par Anderson {1961}. Au lieu de le considérer sous l'angle de la diffusion des électrons de conduction sous l'action d'un potentiel localisé, il l'envisage comme le mélange entre un état atomique d(lié) et les états de la bande de conduction.

Il suppose que l'atome X possède un niveau atomique d susceptible d'interagir avec les états du continuum. Les fonctions d'onde des électrons de conduction n'étant pas purement s, même dans un cristal cubique, il se produit un mélange entre leurs composantes d et le niveau atomique d

de l'atome X avec lequel elles se trouvent dégénérées. Anderson forme alors un Hamiltonien d'interaction et le traite entièrement dans l'approximation de Hartree-Fock. Le mélange va déplacer et élargir l'état atomique initial et le transformer en un état semblable à ceux discutés par Friedel. Dans ce cadre, Anderson traite plus particulièrement le cas d'alliages présentant des états magnétiques localisés.

Ces deux approches du problème aboutissent aux mêmes résultats en ce qui concerne notamment la variation de la résistivité électrique résiduelle et de la chaleur spécifique électronique.

1.2.3. Formalisation simple du modèle d'Anderson

En {1965} Daniel et Friedel ont montré l'équivalence des deux approches et présenté une formalisation assez simple du modèle d'Anderson que je rappelle brièvement.

Supposons que l'atome X a un niveau d simple presque lié $|0\rangle$ d'énergie $\mathcal{E}_0$, susceptible d'interagir avec les états du continuum, soit $|k\rangle$ l'état de Bloch non perturbé d'un électron d'énergie $\mathcal{E}_k$ de la bande de conduction. Si l'on néglige l'interaction s-d entre les électrons de conduction et l'état atomique $|0\rangle$, chacun des deux états peut être considéré comme fonction propre de l'Hamiltonien non perturbé H_o:

$$H_o|o\rangle = \mathcal{E}_o|o\rangle \quad \text{et} \quad H_o|k\rangle = \mathcal{E}_k|k\rangle$$

Si l'on prend en compte l'interaction s-d caractérisé par ce potentiel V, on obtient l'Hamiltonien vrai $H = H_o + V$. L'état $|0\rangle$ dégénère alors avec les états de la bande de conduction et les fonctions propres $|\Psi\rangle$ de H doivent être recherchées comme des paquets d'ondes construits à partir des fonctions d'onde de l'Hamiltonien non perturbé $|0\rangle$ et $|k\rangle$

$$|\Psi\rangle = c|o\rangle + \int a(k)|k\rangle d^3k$$

et telles que :

$$H|\Psi\rangle = (H_o + V)|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle$$

En supposant alors que:

- il n'y a mélange (ou résonance dans l'autre approche) qu'avec les composantes des fonctions d'onde des électrons de conduction à caractère d (approximation justifiée si le niveau lié virtuel est suffisamment étroit, c'est-à-dire pour $\ell \neq 0$, ce qui est notre cas);
- lorsque l'interaction s-d s'annule, l'état tend vers l'état de Bloch k_o, c'est-à-dire une onde plane non diffusée, les solutions pour a(k) et c deviennent:

$$(1) \quad a(k) = \delta(k - k_c) + c\,\frac{\langle k|V|o\rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_k + i\lambda} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \mathcal{E} = \mathcal{E}_{k_o} \\ \lambda \longrightarrow +0 \end{cases}$$

$$(2) \quad c = \frac{\langle o|V|k_c\rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_o - \Gamma + i\Delta} \quad \text{où}$$

$$(3) \quad \begin{cases} \Gamma = P\cdot P \int \dfrac{|\langle o|V|k\rangle|^2}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_k}\, d^3k \\ 2\Delta = 2\pi \int |\langle o|V|k\rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_k - \mathcal{E})\, d^3k \\ \quad = 2\pi\, \overline{|\langle o|V|k\rangle|^2}\, g(\mathcal{E}) \end{cases}$$

$g(\mathcal{E})$ étant la densité des états d'énergie $\mathcal{E}$ dans la bande de conduction, et $\overline{|\langle 0|V|k\rangle|^2}$ la valeur moyenne de l'interaction s-d entre $|0\rangle$ et les états électroniques d'énergie $\mathcal{E}$ dans l'espace des k.

En explicitant c dans l'expression (1), on obtient:

$$(4)\quad a(k) = \delta(k - k_c) + \frac{\langle 0|V|k_0\rangle \langle k|V|0\rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 - \Gamma + i\Delta} \times \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_k + i\lambda}$$

Lorsque le niveau lié virtuel est étroit (ce qui est le cas lorsqu'il provient d'états d), Δ est relativement indépendant de l'énergie et peut être considéré comme constant dans (2) et (4).

La part d'état d dans l'état $|\Psi\rangle$ de vecteur d'onde initial k_o est représenté par la quantité $|c|^2$. La distribution de densité d'états d dans le niveau lié virtuel est alors donnée par:

$$n_d(E) = |c|^2 \cdot g(\mathcal{E}) = \frac{|\langle 0|V|k\rangle|^2}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_c - \Gamma)^2 + \Delta^2} \times g(\mathcal{E})$$

d'où, compte tenu de (3) et de la dégénérescence de spin et d'orbite d'ordre $2(2\ell + 1)$:

$$(5)\quad \boxed{n_d(E) = \frac{10}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_c - \Gamma)^2 + \Delta^2}}$$

Nous avons là le résultat fondamental qui va servir de base à toutes les formulations quantitatives du modèle des niveaux liés virtuels. L'état atomique initial $|o\rangle$ est déplacé en énergie de Γ par rapport à sa position initiale $\mathcal{E}_o$, il est de plus élargi sous forme d'une lorentzienne de largeur 2Δ. Nous retrouvons bien le niveau lié virtuel émergeant dans le continuum des électrons de conduction et s'élargissant par résonance avec les états d'énergie voisine de ce continuum (fig. 1).

On tire de plus de (5) la relation:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c|^2 \, g(\mathcal{E}) \, d\mathcal{E} = 1$$

Nous retrouvons la propriété énoncée plus haut: toute la charge provenant du niveau d initial se retrouve dans le niveau lié virtuel avec, bien sûr, une forte localisation dans l'espace autour de l'atome d'impureté X.

1.2.4. Parallèle entre les deux modèles

Sans reprendre en détail l'analyse comparative des deux modèles faite par Daniel et Friedel, reprenons les formules principales dans chacun d'eux et montrons leur équivalence.

Mélange s-d: modèle d'Anderson

Nous noterons $V_{sd}^2 = \overline{|\langle 0|V|k\rangle|^2}$ la quantité qui représente une moyenne de l'interaction s-d entre l'état atomique $|0\rangle$ et les états de conduction d'énergie $\mathcal{E}$.

D'après (5) la densité d'états d est donnée par:

$$(6)\quad n_d(E) = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{\Delta}{(E_d - E)^2 + \Delta^2} \qquad \text{avec} \quad E_d = \mathcal{E}_0 + \Gamma$$

La densité d'états correspondant au niveau lié virtuel est donc une Lorentzienne centrée sur Ed avec une demi-largeur à mi-hauteur Δ.

Le temps de relaxation au niveau de Fermi (à fréquence nulle) des électrons de conduction dû à l'impureté est donnée par:

$$(7)\quad \hbar/\tau_i(0) = 2\pi\, V_{sd}^2\, n_d(E_F)$$

tandis que la durée de vie de l'état d (pour les deux spins) dans la bande de conduction est donnée par:

$$(8)\quad 2\Delta = 2\pi\, V_{sd}^2\, n_s(E_d)$$

où $n_s(E_d)$ est la densité d'états des électrons de conduction pour les deux spins et par atome, évaluée à l'énergie du niveau lié virtuel E_d. L'élimination de V_{sd}^2 entre (7) et (8) conduit à:

$$(9) \quad \hbar/\tau_i(0) = 2\Delta \frac{n_d(E_F)}{n_s(E_d)}$$

Déphasages: modèle de Friedel

La condition d'écrantage donne la règle de de Friedel

$$(10) \quad Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1)\eta_\ell = \frac{2}{\pi}(\eta_0 + 3\eta_1 + 5\eta_2 + \cdots)$$

où Z = excès de charge ionique de l'atome d'impureté X par rapport à l'atome de la matrice M;

η_ℓ = déphasage produit, à grande distance de l'impureté, dans l'onde sphérique de nombre quantique orbital ℓ et mesuré au niveau de Fermi.

En négligeant les déphasages s et p, on obtient une estimation de η_2 par:

$$(11) \quad Z \simeq \frac{10}{\pi}\eta_2$$

Dans la théorie de la diffusion résonante, le déphasage η_2 passe de 0 à π dans une étroite bande d'énergie 2Δ centrée sur E_d (fig. 2b); $_2$ est relié à ces paramètres de la résonance par:

$$(12) \quad \tan \eta_2(E) = \frac{\Delta}{E_d - E}$$

A partir de l'expression de la section efficace de diffusion, on peut définir un temps de relation $\tau_i(0)$ par:

$$\hbar/\tau_i(0) = \frac{4}{\pi n_s(E_F)} \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin^2(\eta_\ell - \eta_{\ell+1})_{E_F}$$

qui se réduit, en ne considérant que la composante $\ell = 2$, à:

$$\hbar/\tau_i(0) = \frac{20}{\pi n_s(E_F)} \cdot \sin^2 \eta_2$$

d'où, compte tenu de (12):

$$(13) \quad \hbar/\tau_i(0) = \frac{2\Delta}{n_s(E_F)} \times \frac{10}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{(E-E_d)^2 + \Delta^2}$$

Comparaison: introduisant l'expression (6) de la densité d'états d dans le niveau lié virtuel dans le modèle de Friedel, on voit alors, d'après (13), que:

$$(14) \quad \hbar/\tau_i(0) = 2\Delta \frac{n_d(E_F)}{n_s(E_F)}$$

formule identique à celle tirée du modèle d'Anderson (9), si l'on admet que $n_s(E_F) = n_s(E_d)$, ce qui est généralement le cas, E_F étant voisin de E_d et la variation parabolique de $n_s(E)$ modifiant assez peu sa valeur entre E_d et E_F.

Des deux modèles, on peut également déduire les formules donnant l'accroissement de résistivité résiduelle $\delta\rho_e$ et l'augmentation de chaleur spécifique électronique $\delta\gamma$ dûs à la présence du niveau lié virtuel:

$$(15) \quad \delta\rho_e = \frac{5 \cdot 4\pi}{n_{at} \times k_F} \cdot \frac{\Delta^2}{E_d^2 + \Delta^2} \cdot c$$

$$(16) \quad \delta\gamma = \frac{10}{3}\pi\rho^2 k_B \frac{\Delta}{E_d^2 + \Delta^2} \cdot c$$

où $n_{eff} = \frac{N}{m} = \frac{n_b \text{ électrons de conduction par atome}}{\text{masse effective}}$

k_F = vecteur d'onde au niveau de Fermi

k_B = constante de Boltzmann

Tout au long de cette présentation des modèles (ou du modèle) des niveaux liés virtuels, nous avons toujours supposé une dégénérescence des états de spin de l'impureté. Ceci est justifié dans le cas d'impuretés non magnétiques. I faut cependant signaler que, dans le cas d'impuretés magnétiques dissoutes dans un métal noble, l'énergie d'échange peut devenir suffisante pour lever la dégénérescence de spin et entraîner un dédoublement du niveau lié virtuel. L'existence de deux niveaux localisés décalés en énergie se tradui par l'apparition de deux pics dans la courbe de $\delta\rho$ en fonct du numéro atomique de l'impureté dans la série de transition 3d, et d'un moment magnétique global donnant lieu à une susceptibilité magnétique χ qui varie avec la température suiva la loi de Curie-Weiss.

1.3. FORMULATIONS THEORIQUES DE L'ABSORPTION OPTIQUE

Dans la partie précédente, nous avons vu que, dans le cas d'alliages entre métal normal ou noble et impureté de transition, Friedel développant un modèle basé sur la diffusion résonante des électrons de conduction par un potentiel perturbateur, et Anderson developpant un modèle basé sur le mélange de fonctions d'onde s et d arrivaient à des résultats identiques quant à la caractérisation du (ou des) niveau lié virtuel d résultant.

Ce niveau lié virtuel se manifeste dans diverses propriétés électroniques des alliages: propriétés de transport (résistivité électrique, chaleur spécifique électronique, etc..) propriétés optiques, spectres de photoémission, etc... Les premières ne rendent compte que du comportement des électrons au voisinage immédiat du niveau de Fermi et sont donc mieux adaptées à l'étude des NLV très proches de E_F. Les secondes explorent un domaine ($\pm\hbar\omega$) de part et d'autre de E_F et sont de ce fait mieux adaptées à l'étude de NLV plus profonds, tels que celui de Pd dans les métaux nobles. Elles sont, de plus, les seules à permettre la détermination directe de tous les paramètres caractérisant les interactions donnant lieu à l'apparition du niveau lié virtuel, et non seulement de la position et la largeur de celui-ci.

Je montre maintenant comment, partant du modèle

précédent, divers auteurs ont donné des formulations de l'absorption optique dans ces alliages et quel type de formulations j'ai mis au point pour l'analyse de mes résultats.

1.3.1. Caroli et Kjöllerström

Caroli {1963}, partant du modèle d'Anderson, donne une expression pour l'absorption optique valable pour $\omega\tau > 1$ (où τ est le temps de relaxation optique des électrons de conduction). Appliquant la théorie des perturbations dépendantes du temps au calcul de la probabilité de transition entre deux états, il montre que l'absorption optique peut se décomposer en la somme de deux termes, l'un provenant des transitions s-d, l'autre des transitions s-s, liées à la présence de l'état lié virtuel.

Les expressions théoriques de Kjöllerström {1969}, basées également sur la modèle d'Anderson, sont plus générale Kjöllerström calcule à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique en introduisant un temps de relaxation des électrons de conduction valable même en l'absence d'impuretés.

De fait, il apparaît que les expressions de l'absorption optique (directement liée à la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique) sont les mêmes pour Caroli et

Kjöllerström lorsque $\omega\tau \gg 1$ et rendent alors bien compte des résultats expérimentaux. D'autre part, les expressions de ε_1 et ε_2 tirées des formules de Kjöllerström reproduisent bien la bosse due à l'état lié virtuel mais présentent un comportement tout-à-fait anormal pour $\omega\tau < 1$ (Beaglehole {1975})

I.3.2. Beaglehole

Je décris maintenant le traitement proposé par Beaglehole {1972} qui, d'emblée, présente l'intérêt de traduire de façon claire les phénomènes physiques conduisant au modèles des niveaux liés virtuels et de pouvoir être adapté simplement à l'analyse de mes résultats optiques.

Beaglehole part du modèle des niveaux liés virtuels de Friedel où la diffusion résonante des électrons de conduction par le potentiel lié à l'impureté donne naissance à un état localisé d'impureté à densité d'états d lorentzienne:

$$(17) \quad n_d(E) = \frac{10}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{(E_d - E)^2 + \Delta^2}$$

Ce niveau lié virtuel est centré sur E_d et présente une demi-largeur à mi-hauteur Δ. Il introduit une densité d'états d supplémentaire qui vient s'ajouter à celle des électrons s de la bande de conduction.

A partir de là, Beaglehole envisage le problème du temps de relaxation des électrons de conduction dans l'alliage En première approximation, le temps de relaxation τ_p dans la matrice pure peut être considéré comme constant. L'addition de l'impureté amène à considérer τ_a dans l'alliage comme dépendant de la fréquence.

En suivant la règle de Mathiessen, il semble logique de définir l'inverse du temps de relaxation dans l'alliage comme la somme des inverses du temps de relaxation correspondant aux divers processus de diffusion (phonons, défauts, etc. dans la matrice pure (considéré comme indépendant de la fréquence) et du temps de relaxation correspondant à la diffusion par l'impureté (dépendant de la fréquence):

$$1/\tau_{a(\omega)} = 1/\tau_p + c/\tau_{i(\omega)}$$

où c est la concentration atomique % en impureté.

Il reste maintenant à relier $\tau_i(\omega)$ à la densité d'états d lorentzienne du niveau lié virtuel. Rappelons qu'à fréquence nulle (ou au niveau de Fermi) on a:

$$\hbar/\tau_i(0) = 2\pi V_{sd}^2 n_d(E_F)$$

Beaglehole fait alors la constatation suivante liée aux méthodes d'excitation optique utilisées: un photon d'énergie $\hbar\omega$ excite des électrons à partir d'états situés dans un

domaine d'énergie $\hbar\omega$ en dessous du niveau de Fermi jusqu'à des états situés dans un domaine d'énergie $\hbar\omega$ au-dessus du niveau de Fermi (fig. 3). Là encore, il semble physiquement raisonnable de dire que le temps de relaxation (observé optiquement) des électrons de conduction à la fréquence ω est la moyenne des temps de relaxation dans une gamme $[-\hbar\omega, +\hbar\omega]$ autour du niveau de Fermi, soit:

$$\hbar/\tau_i(\omega) = \langle \hbar/\tau_{i(E)} \rangle_{\pm\hbar\omega}$$

ce qui, en passant aux densités d'états, va se traduire par:

$$\hbar/\tau_{i(\omega)} = \hbar/\tau_i(0) \cdot \frac{\langle n_d(E) \rangle_{\pm\hbar\omega}}{n_d(E_F)}$$

Compte tenu de la variation lorentzienne (17) de $n_d(E)$:

$$(18)\quad \hbar/\tau_{i(\omega)} = \hbar/\tau_{i(0)} \cdot \frac{E_d^2 + \Delta^2}{2\hbar\omega\Delta} \left[\tan^{-1} \frac{\hbar\omega + E_d}{\Delta} + \tan^{-1} \frac{\hbar\omega - E_d}{\Delta} \right]$$

les énergies étant maintenant repérées par rapport au niveau de Fermi ($E_F = 0$)

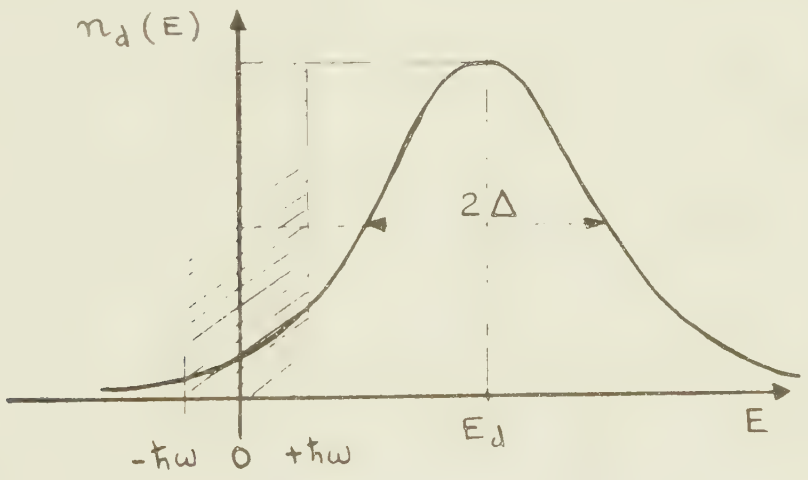


Figure 3

Dans la région $\omega\tau >> 1$, par généralisation de la formule de Drude, on peut alors écrire la contribution des

transitions intrabandes des électrons de conduction à la partie imaginaire de la constante diélectrique comme:

$$(19) \qquad \varepsilon_{2c} \simeq \frac{\omega_p^{a\,2}}{\omega^3 \tau_a(\omega)} = \frac{\omega_p^{a\,2}}{\omega^3}\left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{c}{\tau_i(\omega)}\right)$$

où ω_p^a est la fréquence de plasma de l'alliage,

c la concentration en impuretés.

A énergies inférieures au seuil des transitions inter bandes de la matrice, la variation $\Delta\varepsilon_{2c}$ de ε_{2c} due à la diffusion résonante des électrons de conduction par suite de l'introduction d'impuretés est donc reliée directement à $1/\tau_i(\omega$ Il convient d'y ajouter un terme rendant compte de l'absorptio interbande faisant intervenir les états d de l'impureté: $\varepsilon_{2ib}^{n\ell v}$ Ce terme $\varepsilon_{2ib}^{n\ell v}$ caractérise les transitions entre états d de l'impureté et états libres de la bande de conduction et entre bande de conduction et états libres de l'impureté. On associe à ces transitions un élément de matrice qu'on suppose constant ω_d; alors:

$$(20) \qquad \varepsilon_{2ib}^{n\ell v} = c\left(\frac{\omega_d}{\omega}\right)^2 \pi\hbar\omega \, \langle n_d(E)\rangle_{\pm\hbar\omega}$$

Beaglehole obtient enfin pour $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2^a - \varepsilon_2^p = \Delta\varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}^{n\ell v}$ la même formule que Caroli et Kjöllerström:

$$(21) \qquad \Delta\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^{a\,2}}{\omega^3}\cdot\frac{c}{\tau_i} + c\left(\frac{\omega_d}{\omega}\right)^2 \pi\hbar\omega \, \langle n_d(E)\rangle_{\pm\hbar\omega}$$

C'est à partir de $\Delta\varepsilon_2$ déterminé expérimentalement par des mesures différentielles et de cette formule que Beaglehole a commencé en 1972 à ajuster les paramètres du niveau lié virtuel.

1.3.3. Formulation utilisée

Mes conditions expérimentales étant différentes (voir plus loin), j'ai directement accès, par des mesures absolues, à ε_1 et ε_2 pour chaque alliage et non seulement à Δ_2. Je vais dès lors préciser la formulation exacte, plus rigoureuse, que j'ai utilisée pour appliquer le modèle des niveaux liés virtuels aux alliages étudiés. Cette formulation évite certaines approximations du modèle initial de Beaglehole, qu'il vient par ailleurs, de corriger (Basset et Beaglehole {1976}).

Partant de la formule de Drude pour ε_{2c} rendant compte des transitions intrabandes dans l'alliage, je considère que dans $\varepsilon_{2c} = \dfrac{\omega_p^{a\,2} \times 1/\tau_a}{\omega\left(\omega^2 + 1/\tau_a^2\right)}$

$1/\tau_a$ dépend de la fréquence suivant l'hypothèse de Beaglehole:

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + c/\tau_i(\omega) \qquad (22)$$

avec

$$1/\tau_i(\omega) = 1/\tau_i(0) \cdot \frac{E_d^2 + \Delta^2}{2\hbar\omega\Delta}\left[\tan^{-1}\frac{\hbar\omega + E_d}{\Delta} + \tan^{-1}\frac{\hbar\omega - E_d}{\Delta}\right] \qquad (23)$$

J'évite ainsi d'utiliser l'approximation $\Delta\varepsilon_{2c} = \dfrac{c\,\omega_p^{a\,2}}{\omega^3\,\tau_i(\omega)}$ pas toujours vérifiée, notamment à moyennes concentrations où $\omega\tau_i$ n'est plus très grand devant 1 et où ω_p^a (alliage) peut devenir très différent de ω_p^p (matrice pure).

Le terme interbande de ε_2 dû au niveau lié virtuel,

déduit de (20), est:

$$\varepsilon_{2ib}^{n\ell v} = c\left(\frac{\omega_d}{\omega}\right)^2 \left[\tan^{-1}\frac{\hbar\omega+Ed}{\Delta} + \tan^{-1}\frac{\hbar\omega-Ed}{\Delta}\right]$$

D'où la constante diélectrique (partie imaginaire) totale pour l'alliage: $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}^{n\ell v}$

A cet ε_2 vient évidemment s'ajouter la contribution des transitions interbandes dans la matrice, supposée inchangée.

Sept paramètres interviennent dans ces formules:

- c : concentration atomique de l'alliage en impureté;
- τ_p : temps de relaxation des électrons de conduction dans la matrice pure;
- ω_p^a : fréquence de plasma de l'alliage;
- $\tau_i(0)$: temps de relaxation des électrons de conduction lié à l'impureté au niveau de Fermi (à fréquence nulle);
- E_d : position du niveau lié virtuel;
- Δ : demi-largeur à mi-hauteur du NLV
- ω_d : élément de matrice des transitions entre bande de conduction et états d de l'impureté.

Rappelons que ces paramètres peuvent être reliés aux déphasages (modèle de Friedel) ou à V_{sd}^2, valeur moyenne de l'interaction s-d (modèle d'Anderson) et aux densités d'états s et d au niveau de Fermi; c'est ainsi que:

$$1/\tau_i(0) = 2\pi\, n_d(0)\, V_{sd}^2$$
$$\Delta = \pi\, n_s(0)\, V_{sd}^2$$

c est mesuré par microsonde électronique (voir partie expérimentale).

τ_p est déterminé à partir de l'ajustement de ε_2 dans l'infra-rouge (mesuré sur un échantillon de matrice pure) à l'aide de la formule de Drude:

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^{f\,2} \times 1/\tau_p}{\omega\left(\omega^2 + 1/\tau_p^2\right)}$$

En fait, il a été constaté expérimentalement (Thèye {1970} que, pour rendre compte des résultats concernant les métaux nobles purs, il faut admettre que le temps de relaxation n'est pas indépendant de la fréquence mais varie comme:

$$1/\tau_p(\omega) = 1/\tau_{p(0)} + b\,\omega^2 \quad (b \text{ constant})$$

Diverses interprétation ont été proposées: interaction électron-électron (Gurzhi {1959}); effet du désordre dû aux défauts de structure cristallographique sur les états d, par l'intermédiaire de l'hybridation s-d (Brouers, Brauwers et Rivory {1974}); existence de deux types de porteurs localisés respectivement dans les cristallites et dans les joints de grains (Nagel et Schnatterly {1974}. Nous avons tenu compte d'une telle variation de $1/\tau_p$ dans nos ajustements.

ω_p^a est déterminé séparément, à partir de ε_1, partie réelle de la constante diélectrique, mesurée pour chaque alliage. Une formulation complète de ε_1 à partir de l'approximation de Drude conduirait à:

$$\varepsilon_1 = P + \delta\,\varepsilon_{1\,ib}(\omega) + \delta'\,\varepsilon_{1\,ib}(\omega) - \frac{(\omega_p^a)^2}{\omega^2 + 1/\tau_a^2}$$

avec $P = 1 + 4\pi\alpha_0$ (α_0 polarisalibité du coeur atomique) $\delta' \varepsilon_{1ib}(\omega)$ traduisant une contribution supplémentaire liée à la varition de $1/\tau\, a(\omega)$ avec la fréquence et au fait que $1/\tau a$ du dernier terme est supposé constant.

$$\delta\, \varepsilon_{1ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{2ib}(\omega').\ \omega'.\ d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}$$

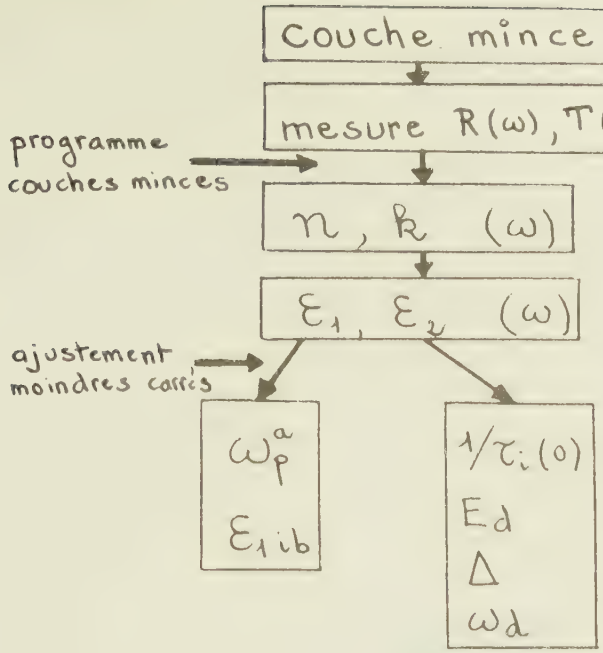
traduit dans ce cas aussi bien l'influence des transitions interbandes dans la matrice que celle de l'absorption supplémentaire due au niveau lié virtuel.

En se plaçant à des énergies très inférieures à l'énergie moyenne du niveau lié virtuel et a fortiori au seuil des transitions interbandes dans la matrice, auquel cas $\delta\, \varepsilon_{1ib}(\omega)$ et $\delta' \varepsilon_{1ib}(\omega)$ peuvent être considérés comme constants, mais telles que, malgré cela, $\omega\, \tau_a(\omega) \gg 1$ (auquel cas le premier terme de ε_1 peut être approximé par $\left(\frac{\tilde{\omega_p}}{\omega}\right)^2$), on peut alors donner pour ε_1 la formule approchée:

$$\varepsilon_1 = P + \delta\, \varepsilon_{1ib} - \left(\frac{\tilde{\omega_p}}{\omega}\right)^2$$

où $\delta\, \varepsilon_{1ib}$ est supposé constant, donc indépendant de ω. C'est l'ajustement de ε_1 suivant cette formule qui permet de déterminer ω_p^a approximativement.

Restent les quatre paramètres caractéristiques du niveau lié virtuel, $1/\tau_i(0)$, E_d, Δ, ω_d, qui sont déterminés par l'ajustement de ε_2 expérimental à l'aide de l'expression établie plus haut. Le schéma synoptique de la figure 4 résume cette démarche.



$$\tilde{n} = n + ik$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2$$

$$\varepsilon_1 = P + \delta\varepsilon_{1ib} - \left(\frac{\omega_p^a}{\omega}\right)^2$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}^{n\ell v}$$

$$\varepsilon_{2c} = \frac{(\omega_p^a)^2 \cdot 1/\tau_a(\omega)}{\omega\left(\omega^2 + 1/\tau_a^2(\omega)\right)}$$

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + c/\tau_i(\omega)$$

$$1/\tau_i(\omega) = 1/\tau_i(0) \cdot \frac{Ed^2 + \Delta^2}{2\hbar\omega\Delta}\left[\tan^{-1}\frac{\hbar\omega + Ed}{\Delta} + \tan^{-1}\frac{\hbar\omega - Ed}{\Delta}\right]$$

$$\varepsilon_{2ib}^{n\ell v} = c \cdot \left(\frac{\omega_d}{\omega}\right)^2\left[\tan^{-1}\frac{\hbar\omega + Ed}{\Delta} + \tan^{-1}\frac{\hbar\omega - Ed}{\Delta}\right]$$

figure 4

Pour saisir intuitivement la façon dont se fait l'ajustement, opérons quelques simplifications grossières: le pic dans ε_2 fixe approximativement la position E_d, l'accroissement de ε_2 pour $\hbar\omega \ll E_d$ donne $\hbar/\tau_i(0)$, celui pour $\hbar\omega > E_d$ donne ω_d, tandis que Δ est lié à la largeur du pic et à l'accroissement relatif de ε_2 par rapport à sa valeur déterminée avec $\hbar/\tau_i = \hbar/\tau_i(0)$.

Les paramètres E_d et Δ sont relativement indépendants; par contre, $1/\tau_i(0)$ et ω_d sont assez liés comme on peut le voir dans la formule donnant $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}$. Cette

dépendance est confirmée par un coefficient de corrélation élevé dans les ajustements. Il conviendra de tenir compte de ces remarques dans la discussion des résultats.

Il faut remarquer pour finir que des incertitudes subsistent quant à l'évaluation, dans chaque cas, des deux quantités τ_p et ω_p^a. En ce qui concerne τ_p, il est difficile d'affirmer que les défauts, impuretés, etc... présents dans l'échantillon de matrice pure qui a servi à sa détermination sont identiques à ceux qui se rencontrent dans l'alliage considéré, même si on choisit un échantillon de structure cristallographique aussi voisine que possible de celle de l'alliage. En ce qui concerne ω_p^a, on ne dispose pas d'une formulation théorique exacte de la partie réelle de la constante diélectrique en présence d'un n.l.v. et on doit se contenter d'une détermination approchée. Les essais de détermination de τ_p et ω_p^a en même temps que les quatre paramètres significatifs à partir de la seule partie imaginaire de la constante diélectrique ont dû être abandonnés par suite des trop fortes corrélations entre paramètres. Ces réserves faites, on doit souligner cependant que le choix de τ_p et ω_p^a n'a que très peu d'influence sur les valeurs des quatre autres paramètres déduites par l'ajustement décrit plus haut, en particulier sur celles de E_d et Δ.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'art est fait pour troubler.
La science rassure.

(Georges Braque)

2 RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette seconde partie, je présente les résultats obtenus à partir de l'étude des couches minces d'alliages AgPd, AuPd, CuPd, AgTm, AgLu et Pd pur.

Après un bref rappel des méthodes et techniques utilisées pour l'étude, j'aborde les résultats et leur discussion en distinguant deux domaines dans les spectres optiques: le domaine intrabande, de l'infra-rouge jusqu'au bord d'absorption caractéristique dans les métaux nobles de transitions entre le haut de la bande d et le niveau de Fermi; le domaine interbande, de ce bord d'absorption à l'ultra-violet.

Dans un premier temps, pour le domaine intrabande, je m'attache à faire la synthèse des résultats généraux relatifs à l'impureté Pd dans les trois matrices de métaux nobles. Je discute leur interprétation à partir du modèle des niveaux liés virtuels, examinant un à un ses paramètres caractéristiques et essayant de préciser ses limites d'application.

Dans un deuxième temps, j'examine cas par cas chacun des alliages étudiés en insistant sur le domaine interbande et en essayant de mettre en relation les absorptions optiques observées avec les diagrammes de bandes des différentes matrices. Je présente les résultats partiels obtenus sur les

alliages AgTm et AgLu. Je cherche à préciser, dans un dernier point, la connaissance du métal de transition choisi comme impureté, Pd, à partir des mesures que j'ai réalisées sur des couches de Pd pur.

2.1. PRESENTATION RAPIDE DES METHODES ET TECHNIQUES UTILISEES

Avant d'examiner les résultats obtenus et leur interprétation, je rappelle brièvement les techniques utilisées, la troisième partie de ce travail les présentant en détail.

2.1.1. Dépôt et recuit

Les alliages ont été préparés sous forme de couches minces de 150 à 350 Å dépaisseur déposées sur des supports amorphes de silice fondue, polis optiquement. Le dépôt a été effectué sous ultra-vide par évaporation flash d'un mélange de grains des deux composants. Les couches AuPd et AgPd ont été recuites in situ jusqu'à 200-300° C afin de favoriser leur recristallisation et de s'approcher au mieux de la structure du métal massif. Ces couches sont polycristallines, la taille des grains étant bien inférieure dans l'alliage à celle des grains obtenus dans des couches minces recuites de la matrice pure. Les couches CuPd n'ont, dans un premier temps, pas été recuites afin de pouvoir étudier la phase α désordonnée

de l'alliage à l'état métastable. Elles ont ensuite été recuites afin d'observer les phases ordonnées α', α'', β.

2.1.2. Mesures optiques

Les couches ont ensuite été étudiées optiquement à l'air; dans le cas le plus courant, j'ai mesuré la réflexion et la transmission des échantillons en incidence quasi-normale. Dans certains domaines du visible et dans l'I.R. en-deçà de 0.5 eV où ces mesures ne permettaient pas de déduire les constantes optiques avec une bonne précision, j'ai dû utiliser des mesures de réflexion en incidence oblique et lumière polarisée sur des spectrophotomètres que j'ai mis au point au laboratoire.

La résistivité électrique statique de ces couches est également mesurée in situ. L'épaisseur d est ensuite déterminée par une méthode d'interférences de rayons X par réflexion en incidence rasante (franges de Kiessig) avec une précision de l'ordre de 1%.

Connaissant à chaque longueur d'onde l'épaisseur, les facteurs de réflexion et de transmission (dans le cas général) des échantillons, j'en déduis par un programme machine de résolution d'un système de 2 équations à 2 inconnues couplé à une méthode de moindres carrés, la constante diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. J'obtiens ainsi simultanément

ε_1 et ε_2 en valeur absolue, ce qui fait l'intérêt principal de cette méthode. Les mesures par réflexion, en lumière polarisée, à différents angles d'incidence permettent également de déterminer directement ε_1 et ε_2 en valeur absolue (voir partie expérimentale).

2.1.3. Structure

La structure des couches est ensuite étudiée par microscopie électronique en transmission montrant la taille et la forme des cristaux ainsi que la présence de défauts (mâcles, dislocations) et par diffraction électronique permettant de préciser la structure cristallographique et l'homogénéité de l'alliage ainsi que l'orientation privilégiée des cristaux quand elle existe. La concentration est déterminée par microsonde électronique avec une précision meilleure que 1%.

2.2. SYNTHESE DES RESULTATS CONCERNANT LES NIVEAUX LIES VIRTUELS

L'allure du spectre de $\hbar\omega.\varepsilon_2$ $(\hbar\omega)$, conductivité optique, proportionnelle à l'absorption, montre bien (par exemple pour AgPd fig.20) le domaine intrabande avec la forte décroissance de l'absorption due aux électrons de conduction lorsque l'énergie augmente, puis le domaine interbande avec l'apparition d'un bord d'absorption brutal caractéristique des transitions interbandes entre haut de la bande d de la matrice et niveau de Fermi dans les métaux nobles. Ce domaine interbande présente ensuite des structures correspondant aux diverses transitions prévues par les règles de sélection. Le niveau lié virtuel de l'impureté se manifeste par une absorption supplémentaire qui, pour les alliages qui nous intéressent, se situe à la fin du domaine intrabande dans une zone où $\hbar\omega\varepsilon_2$ est faible ou empiète légèrement sur le bord d'absorption interbande de la matrice.

C'est à ce domaine intrabande que nous allons tout d'abord nous intéresser puisque les formulations théoriques de l'absorption optique dérivées du modèle des NLV ne tiennent pas compte des transitions interbandes dans la matrice et concernent uniquement les interactions entre niveau d de l'impureté et électrons de conduction de la matrice.

2.2.1. Position et largeur

2.2.1.1. Résultats généraux

L'analyse en fonction de la concentration des propriétés optiques liées à l'impureté Pd dans les matrices Cu, Ag, Au, à l'aide du modèle des niveaux liés virtuels et de sa formulation présentée en (1.3.3.), permet de définir le niveau lié virtuel en position E_d et en demi-largeur Δ à partir des résultats aux faibles et moyennes concentrations. Ces valeurs repérées par rapport au niveau de Fermi sont présentées dans le tableau de la figure 5 et sur la figure 6 .

Je reviendrai sur la validité de ces valeurs moyennes; elles nous permettent d'emblée de saisir où se situent les problèmes dans un schéma un peu simpliste de bandes d'énergie.

Sur la figure 6 sont représentés:

- le niveau du vide servant de référence d'énergie;
- le niveau de Fermi $\mathcal{E}_F$ situé par rapport au niveau du vide à partir de mesures de travail de sortie (Eastman {1970};
- la position du bas de la bande de conduction $\mathcal{E}_c$ dans chacune des matrices, d'après les calculs de structure de bande (Ballinger et Marshall {1969}, Segall {1962}, Christensen et Seraphin {1971});
- la position du haut de la bande d $\mathcal{E}_o$ déduite de mes résultats

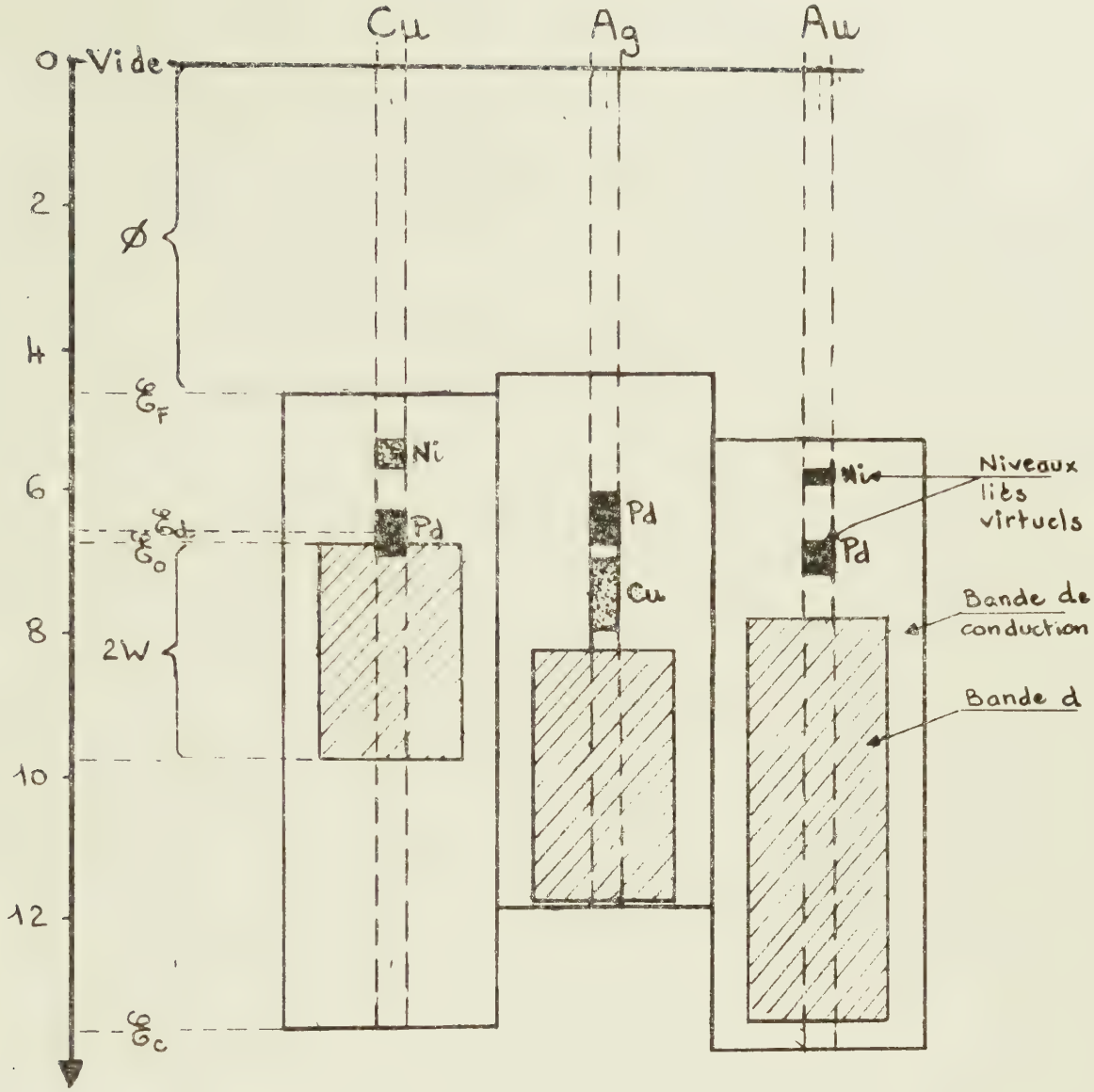


Figure 6

(eV)	Cu	Ag	Au	
travail de sortie ϕ	4.6	4.3	5.2	
$\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_o$	2.1	3.9	2.5	
2 W	3.0	3.5	5.7	
$\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_c$	8.9	7.5	8.6	
$\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_d$	1.90	2.00	1.65	NLV Pd
Δ	0.28	0.35	0.19	
$\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_c$	7.0	5.5	6.95	
$\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_o$	0.2	1.9	0.85	

Figure 5

optiques, ainsi que la largeur de la bande d 2w déduite de mesures de XPS ou UPS (Eastman et Cashion {1970}) pour chaque matrice;

- la position $\mathcal{E}_d$ et la largeur 2Δ du niveau lié virtuel localisé sur Pd dans l'alliage, d'après mes résultats.

En plus des alliages que j'ai étudiés, j'ai ajouté les valeurs relatives à CuNi (Beaglehole, communication privée), AuNi (Bassett et Beaglehole {1976}) et AgCu (Rivory {1975} pour mémoire. Un problème se pose quand on veut situer en énergie ces niveaux dans les différents métaux, les uns par rapport aux autres. Parmi les solutions possibles (niveau du vide, niveau de Fermi, bas de la bande de conduction), j'ai choisi le niveau du vide comme énergie de référence dans tous les cas.

On voit immédiatement l'évolution de la position du NLV par rapport au haut de la bande d de chaque matrice. Depuis Ag jusqu'à Cu en passant par Au, on évolue d'une situation où le NLV est nettement séparé de la bande d à une situation où il empiète nettement sur cette dernière. En termes de résonance on peut donc dire que l'on passe d'une situation où la résonance se produit essentiellement avec des états de conduction s-p à une situation où les états de conduction qui résonent sont fortement hybridés sp-d.

La même tendance peut être observée dans AuNi et

CuNi, mais NLV et bande d restant encore nettement distincts, l'hybridation s-d dans la matrice a certainement moins d'influence.

Sur le plan pratique de l'ajustement quantitatif du modèle, ce chevauchement du NLV et de la bande d dans le cas de CuPd m'a obligé à tenir compte de la contribution à ε_2 des transitions interbandes entre haut de la bande d et bande de conduction dans Cu, se produisant à énergies voisines des énergies considérées. J'ai résolu le problème numériquement en retirant, dans ce cas, la contribution totale (intrabande et interbande) de la matrice pure à la constante diélectrique de l'alliage, la contribution intrabande étant approximée par la formule de Drudè.

Si la théorie de Friedel ne nous fournit que peu de moyens pour évaluer la position du NLV dans des matrices différentes, elle prédit par contre une largeur du NLV proportionnelle à l'énergie cinétique des électrons diffusés, donc à $(E_d - E_c)$ si E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction: $2\Delta \simeq \frac{E_d - E_c}{3}$, cette valeur (Friedel {1962}) constituant une limite supérieure de la largeur probable. Ceci conduirait aux valeurs du tableau ci-dessous (fig. 7):

(eV)	Cu		Ag	Au	
	Pd	Ni	Pd	Pd	Ni
Δ expérim.	0.28	0.25	0.35	0.19	0.10
Δ théorique	1.16	1.36	0.90	1.16	1.36
$E_d - E_c$	7.00	8.15	5.50	6.95	8.15

Figure 7

Mes résultats sur Au-, Ag-, Cu-Pd et ceux de Bassett et Beaglehole {1976} sur Au-, Cu-Ni sont donc en désaccord avec les prédictions de la théorie sur deux points:
- les valeurs déterminées expérimentalement pour la demi-largeur du niveau sont dans tous les cas nettement inférieures à celles prévues qualitativement par la théorie;
- au lieu d'augmenter avec l'énergie cinétique des électrons de conduction, la largeur expérimentale diminue; d'autres phénomènes, non pris en compte dans la théorie, doivent donc entrer en jeu.

Ces anomalies par rapport à la théorie semblent dues au fait que les états de conduction avec lesquels résonent les états d de l'impureté sont plus ou moins fortement hybridés d, même dans le cas de la matrice Ag. Le paramètre important devrait donc être plutôt la distance en énergie entre le NLV et le haut de la bande d de la matrice; encore doit-on tenir compte de la largeur de celle-ci. Il faut également remarquer que le cas des alliages à base d'Au semble particulier: tant pour AuNi que pour AuPd, la largeur du NLV est nettement plus faible.

Des calculs théoriques basés sur la théorie du pseudopotentiel (Demangeat, Gautier, Riedinger {1972}) montrent effectivement que, dans le cas des alliages CuNi par exemple, la largeur des états liés virtuels provient essentiellement de l'hybridation s-d dans la matrice.

D'après ces calculs, trois termes interviennent pour déterminer la largeur:

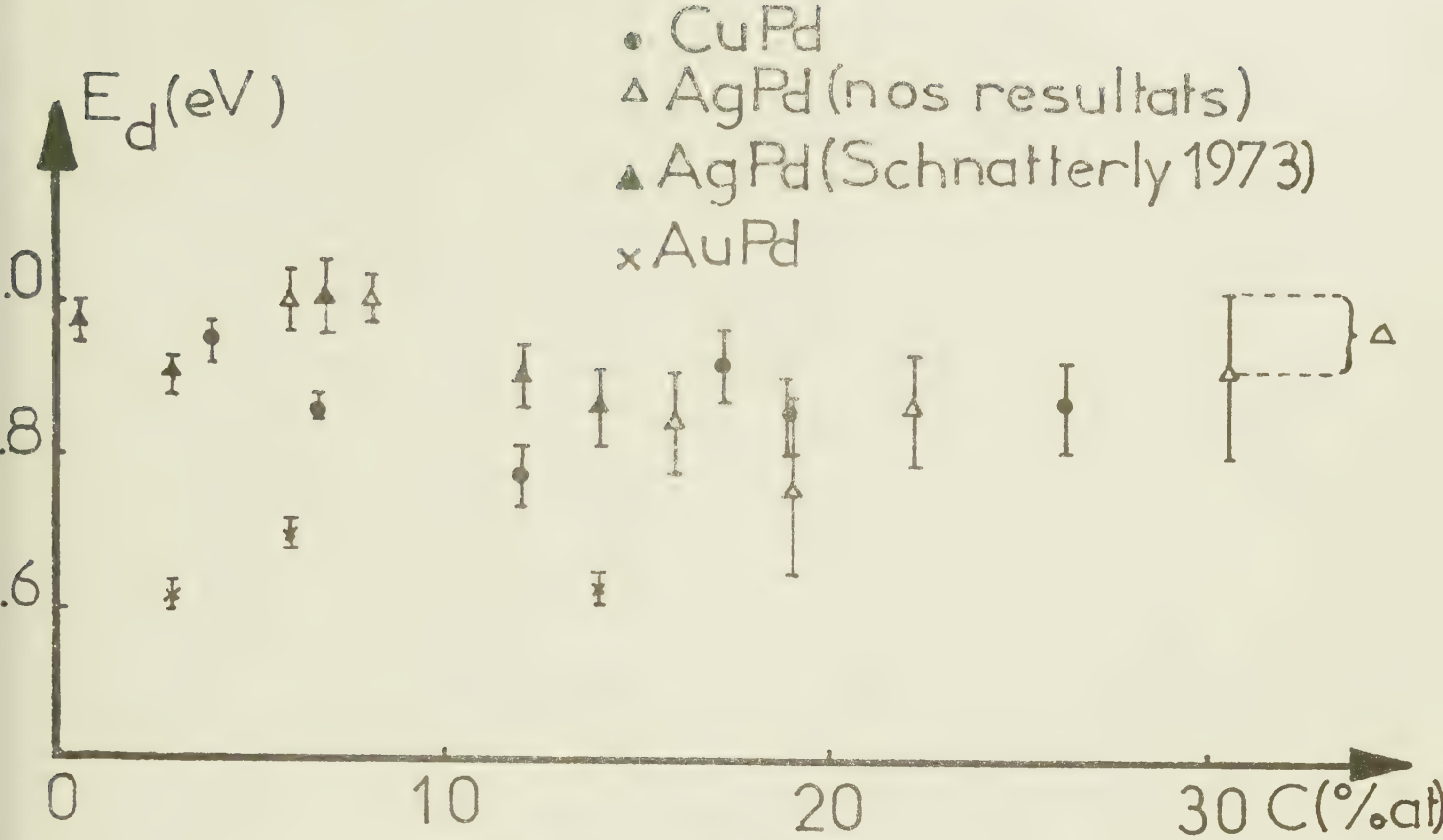
- un terme caractérisant la résonance d-d entre états localisés du NLV et états étendus de la matrice;
- un terme lié à l'hybridation s-d dans la matrice du même ordre de grandeur que le premier;
- un troisième terme qui est le terme de la théorie classique sans hybridation s-d dans la matrice et n'est que le dixième des deux termes précédents, dans l'exemple de CuNi.

Ces calculs mettent également en évidence une déformation de la densité d'états du NLV qui n'est alors plus tout-à-fait lorentzienne. Cet effet doit être faible et je n'ai pu le mettre en évidence.

2.2.1.2. Variation avec la concentration

Examinons maintenant la figure 8 sur laquelle j'ai représenté position et largeur du niveau lié virtuel en fonction de la concentration dans les trois alliages. Position et largeur du niveau demeurent pratiquement constants jusqu'à une concentration voisine de 12-15%.

Au-delà de cette concentration, la position du niveau reste pratiquement la même mais sa demi-largeur augmente assez considérablement jusqu'à atteindre plus de 1 eV près de 50% at. en Pd.



	C % at	$\hbar\omega_p$ eV	$\hbar/\tau_i(0)$ eV	E_d eV	Δ eV
Cu Pd	0.0	9.53			
	4.3	9.32	1.21	1.95	0.28
	6.8	9.05	0.70	1.86	0.16
	12.0	8.00	0.50	1.77	0.39
	17.3	7.38	0.36	1.92	0.47
	19.1	8.05	0.25	1.85	0.53
	26.2	7.36	0.19	1.87	0.62
	39.3	6.38	0.16	1.70	0.71
Ag Pd	0.0	9.14			
	6.1	8.71	0.58	2.02	0.47
	8.1	8.64	0.42	2.00	0.34
	16.0	8.41	0.30	1.84	0.65
	19.2	6.94	0.36	1.76	1.18
	22.2	6.15	0.25	1.86	0.74
	30.3	6.36	0.19	1.91	1.06
	45.5	4.26	0.54	1.67	1.79
Au Pd	0.0	9.29			
	3.0	9.20	0.50	1.61	0.21
	6.0	9.02	0.34	1.69	0.18
	14.0	8.98	0.28	1.62	0.19

Figure 8

Les résultats concernant la largeur du niveau lié virtuel s'interprètent assez bien si l'on admet qu'à faible et moyenne concentration, l'élargissement du niveau par résonance est prépondérant par rapport aux autres causes d'élargissement. Ces autres effets n'interviendraient qu'à concentration plus élevée, le plus important étant certainement l'effet de bande dû au recouvrement des orbitales d entre deux sites de Pd voisins.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les prédictions de la CPA, à savoir un élargissement progressif de la sous-bande d'impureté lorsque la concentration augmente. Ces prédictions sont confirmées, pour des concentrations supérieures à 25%, par mes résultats ainsi que par les mesures XPS de Hüfner et al. {1973} qui notent, en même temps que la stabilité de la position moyenne des sous-bandes Pd et Ag avec la concentration, une variation continue de la largeur de la sous-bande de Pd. Malheureusement, une seule mesure a été faite en XPS entre 0 et 25%; ce résultat partiel ne suffit pas à infirmer nos résultats, selon lesquels, à faigle concentration, la largeur du niveau lié virtuel reste constante. Il est donc difficile de départager les modèles NLV et CPA aux faibles concentrations. On peut noter cependant que le point particulier qui nous intéresse, à savoir la sous-bande d'impureté à faible concentration, est peut-être précisément le point auquel la CPA s'applique avec le moins de bonheur.

Comme on le verra dans l'étude de chaque alliage, (figures 17-21-32) ceci permet de distinguer, en ce qui concerne les limites d'application du modèle NLV, trois zones de concentrations:

- de 0 à 12-15%: la quantité $\hbar\omega\varepsilon_2$ (ev) (proportionnelle à l'absorption) calculée à partir des paramètres du modèle, reproduit exactement le spectre de $\hbar\omega\varepsilon_2$ mesuré;
- de 15 à 25%: les paramètres varient mais le profil de l'ajustement est, bien que moins bon, encore correct;
- au-delà de 25%: on peut encore déterminer des paramètres mais qui n'ajustent plus que d'une manière très vague le profil de l'absorption. On peut alors douter de leur signification physique.

2.2.1.3. Bord d'absorption interbande dans la matrice

Comme on le voit également sur les courbes de $\hbar\omega\varepsilon_2$ en fonction de l'énergie, dans le domaine de concentration 0-15%, le bord d'absorption par transitions interbandes correspondant aux trois matrices ne varie pas d'une manière significative. On peut trouver deux types d'explication à ce résultat: ou bien la bande d de la matrice et le niveau de Fermi sont rigidement déplacés dans l'alliage; ou bien la position de la bande d (ou du moins des états du haut de cette bande) ainsi que du niveau de Fermi n'est pas affectée par l'alliage.

La première explication, apparentée au modèle des

bandes rigides, est maintenant à écarter (cf 1.1.1.). La seconde explication est plus conforme au modèle des NLV. En effet, si les électrons d ne "voient" que le potentiel local associé à l'ion de métal noble, la bande d ne doit pas être modifiée dans l'alliage. Quant aux électrons de conduction, leur bande serait déplacée dans son ensemble vers le haut par le potentiel répulsif introduit par l'atome de Pd; mais le Pd n'apportant que 0.35 électrons par atome dans la bande de conduction, contre 1 pour chaque atome de la matrice, le niveau de Fermi aurait tendance à s'abaisser; les deux phénomènes devraient alors se compenser, puisque le niveau de Fermi demeure pratiquement stable.

En fait, l'explication la plus pausible en ce qui concerne l'absence de variation de E_F dans les alliages à faible concentration en impureté est que l'écrantage des atomes d'impureté doit être si efficace que, loin de ces atomes, les électrons s ne "voient" pas l'impureté, et que la bande de conduction n'est pas perturbée (Friedel {1958}). Le raisonnement proposé au paragraphe précédent ne s'appliquerait alors qu'à des effets locaux, au voisinage des atomes d'impureté.

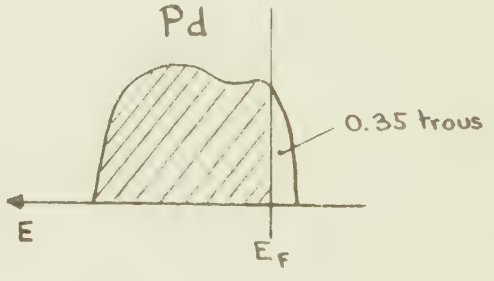
2.2.2. Nombre d'électrons d accomodés dans l'état lié virtuel

A partir des deux paramètres E_d et Δ, on peut facilement calculer E_F le nombre d'électrons d contenus dans le niveau lié virtuel:

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} n_d(E)\, dE \quad \text{avec} \quad n_d(E) = \frac{10\Delta}{\pi} \cdot \frac{1}{(E-E_d)^2 + \Delta^2}$$

dans les 3 alliages et jusqu'à des concentrations de l'ordre de 16%, Nd $\simeq$ 9.55 $\pm$ 0.25. La valeur de Nd décroît pour des concentrations plus élevées mais, nous commençons à le voir, les paramètres Δ et E_d ne sont plus signifiants à fortes concentrations. (figure 9)

La valeur de N_d déterminée à faible et moyenne concentrations en Pd nous permet de confirmer la thèse de Myers {1969}: le nombre d'électrons dans le niveau lié virtuel d est égal au nombre d'électrons d dans le métal massif. Des mesures de Vuillemin {1966} sur la surface de Fermi du palladium pur ont montré qu'il y a 0.35 trous 4d par atome de Pd, soit 9.65 électrons 4d, ce qui est en accord avec la valeur que nous avons trouvée.



La théorie de Mott {1936} suggérant que l'addition de Ag dans une matrice de Pd se traduisait par un remplissage des états 4d vides jusqu'à une concentration en Ag de 55% où les états se trouvaient complets, n'est donc pas vérifiée; pas plus que son aménagement par Dugdale et Guénault {1966} supposant que le nombre de trous 4d par atome de palladium variait de 0.35 dans Pd pur à 0.55 dans des alliages de

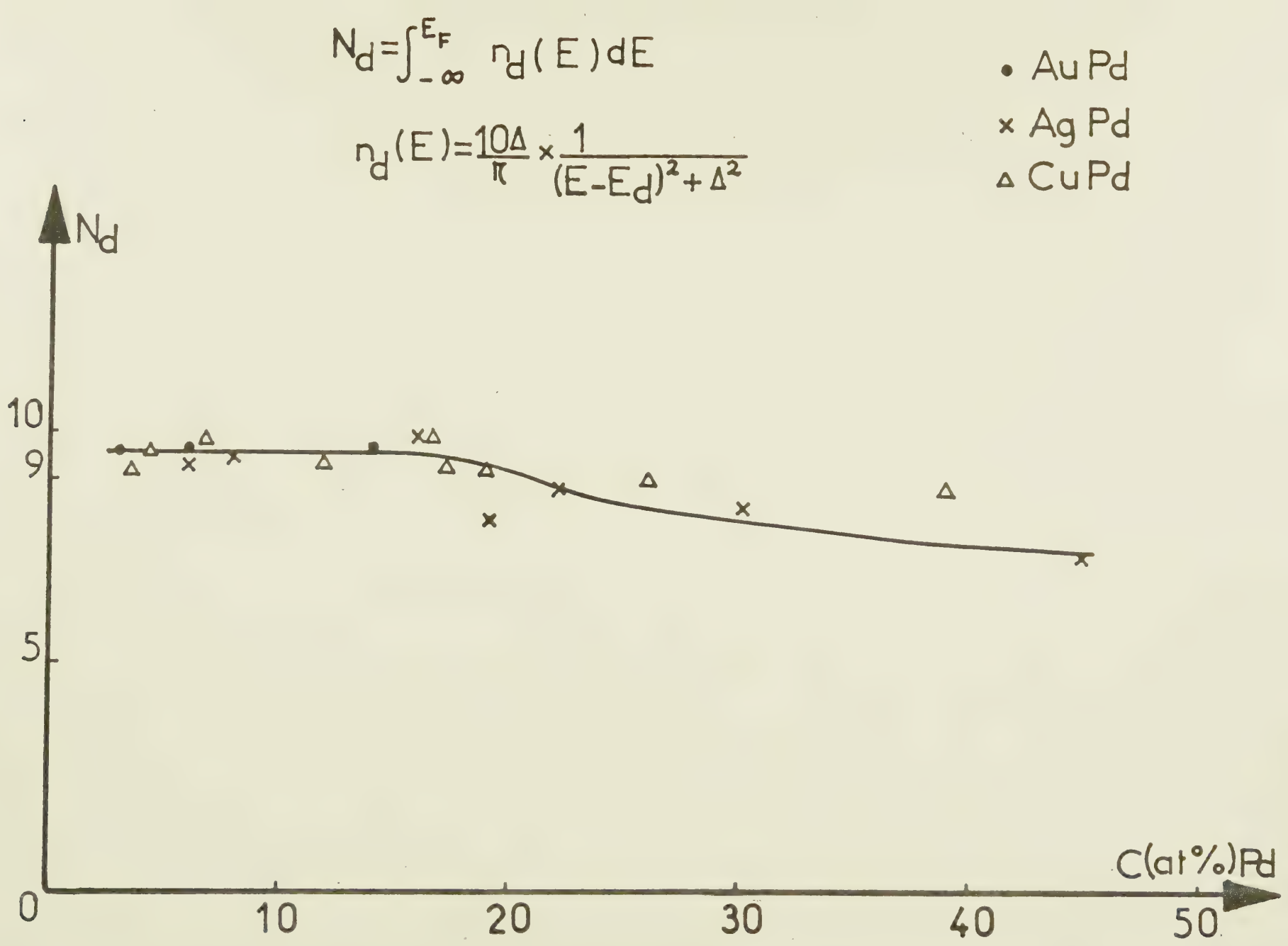
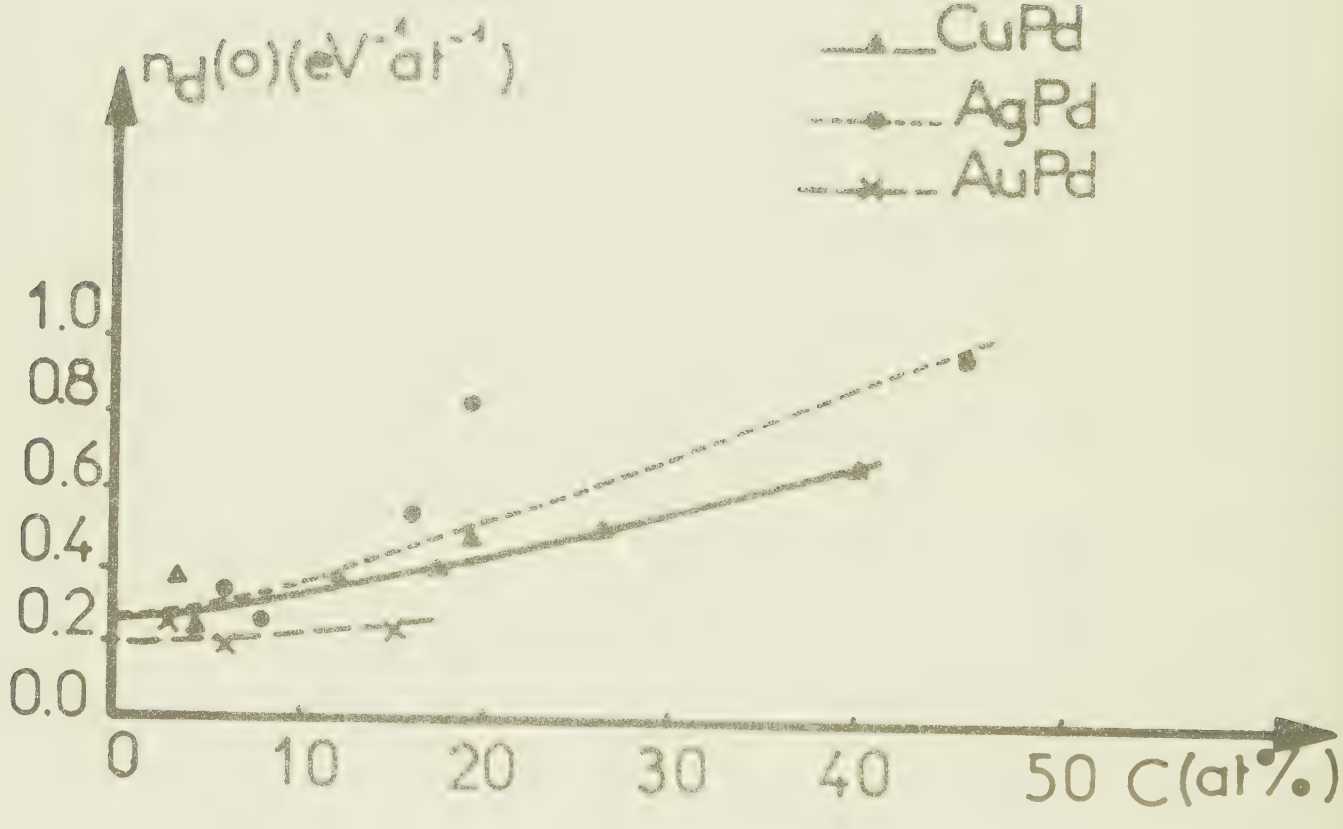


Figure 9 - Nombre d'électrons d accomodés dans l'état lié virtuel



Densité d'états à au niveau de Fermi

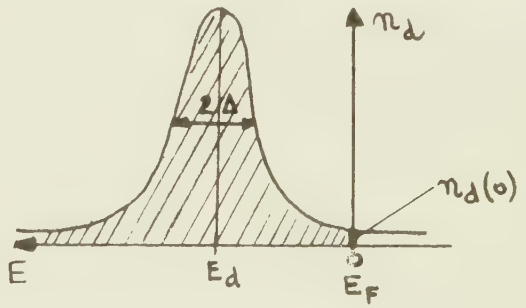
Figure 10

l'ordre de 55% en Ag.

2.2.3. Densité d'états d au niveau de Fermi

Une autre quantité intéressante et qui ne dépend, dans le modèle, que de la position et de la largeur du niveau lié virtuel, est la densité d'états d introduits par le niveau lié virtuel au niveau de Fermi; autrement dit, la contribution de la queue de la densité d'états lorentzienne de l'état lié virtuel au niveau de Fermi:

$$n_d(0) = \frac{10\,\Delta}{\pi} \cdot \frac{1}{E_d^2 + \Delta^2}$$



Aux faibles concentrations, $n_d(0)$ est relativement constant et tend pour $c \rightarrow 0$ vers les valeurs suivantes:

$eV^{-1}.at^{-1}$	Cu Pd	Ag Pd	Au Pd
$n_d(0)$	0.25	0.25	0.20

Cette densité d'états d au niveau de Fermi est évidemment beaucoup plus faible que dans des alliages où le NLV est plus proche du niveau de Fermi, ainsi dans

CuNi par Drew et al. {1972}: 1.2 eV^{-1} at^{-1}
ou AuNi par Lao et al. {1974}: 1.5 eV^{-1} at^{-1}.

Figure 10 On observe d'autre part une augmentation lente de

$n_d(0)$ avec la concentration, atteignant ~ 1 eV^{-1}. at^{-1} pour 45% at. en Pd. Ce chiffre doit être considéré avec prudence car, à ces concentrations, les paramètres E_d et Δ servant au calcul de $n_d(0)$ n'ont plus grande signification physique. Cependant, une telle évolution de $n_d(0)$ indique une tendance à l'accroissement qui conduit à penser que l'on passe d'une situation bien décrite par le modèle des niveaux liés virtuels, localisés en espace et énergie, où l'on observe une faible densité d'états d au niveau de Fermi (~ 0.2 eV^{-1}. at^{-1}) (queue de la densité d'états grossièrement lorentzienne), à une situation assez bien décrite par la bande d du palladium pur, introduisant une forte densité d'états d au niveau de Fermi (~ 4 eV^{-1} at^{-1} dans Pd pur).

Le passage d'une situation à l'autre devrait se traduire par une augmentation brutale de la densité d'états d au niveau de Fermi, ceci pourrait expliquer la brusque variation observée dans les propriétés électroniques au niveau de Fermi pour des concentrations de l'ordre de 45% at. Pd, ainsi que mes résultats montrant une forte augmentation de $n_d(0)$.

Cette affirmation, peut-être un peu légère sur ce simple résultat, se confirmera à l'examen des propriétés associées aux électrons de conduction au niveau de Fermi.

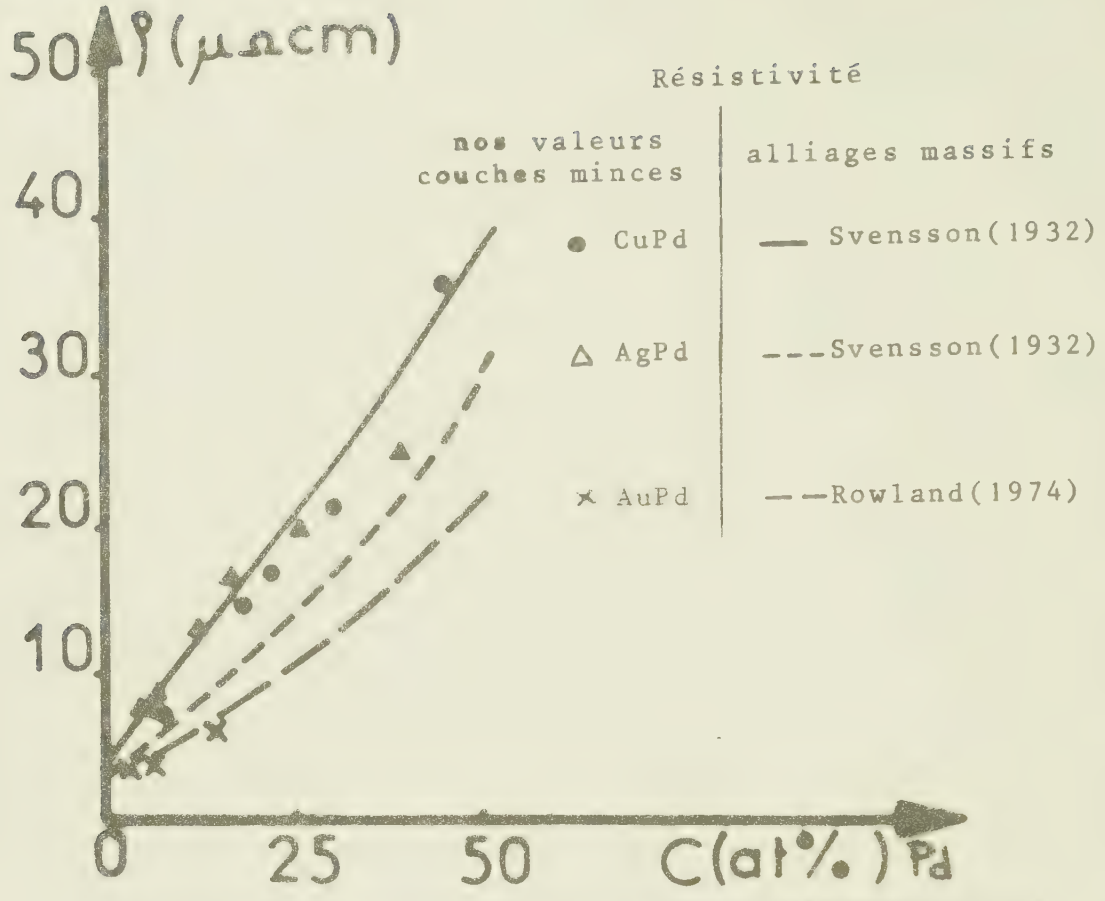


Figure 11

	C % at Pd	$\delta\rho_e$ m.l.v. μΩ.cm	$\delta\rho$ (+) μΩ cm
Cu Pd	4.3	2.65	3.83
	12.0	16.90	10.68
	17.3	29.80	15.40
	26.2	79.00	23.30
	39.3	140.50	35.00
Ag Pd	0.6	0.22 ×	0.26
	3.0	0.93 ×	1.32
	6.1	6.68	2.68
	7.0	1.99 ×	3.08
	8.1	4.89	3.56
	12.0	11.08 ×	5.28
	14.0	13.76 ×	6.16
	13.2	130.0	8.45
	22.2	65.1	9.77
	30.3	156.3	13.3
	45.5	528.2	20.0
Au Pd	3.0	1.23	1.23
	6.0	1.46	2.46
	14.0	4.13	5.74

+ Linde (1936) ; × Schnatterly (1973)

Résistivité électrique résiduelle

2.2.4. Résistivité électrique

La résistivité électrique ρ_{dc} de nos alliages en couches minces a été mesurée (figure 11). Les résultats sont en bon accord dans le domaine de concentrations 0-50% at. Pd avec ceux de Svensson {1932} sur CuPd, Coles {1962} sur AgPd et Rowland {1974} sur AuPd, obtenus sur des échantillons massifs.

En ce qui concerne AuPd et surtout AgPd, j'obtiens, avec les couches minces, des résistivités légèrement supérieures à celles obtenues sur des alliages massifs, ce qui est normal étant donné la taille inférieure des cristaux et les défauts de structure plus nombreux des couches minces. Les résultats concernant CuPd sont plus surprenants, la résistivité des couches minces étant inférieure à celle des alliages massifs. Mais les références concernant CuPd massif sont anciennes et seraient peut-être à revoir.

J'ai pu évaluer la variation de la résistivité résiduelle électrique due au niveau lié virtuel associé à l'impureté de Pd à partir de la formule déduite du modèle:

$$\delta\rho_e = \frac{5,4\pi}{n_{eff} \times k_f} \times \frac{\Delta^2}{E_d^2 + \Delta^2} \cdot c$$

n_{eff} = nombre effectif d'électrons de conduction par atome,

k_f = valeur du vecteur d'onde à l'énergie de Fermi.

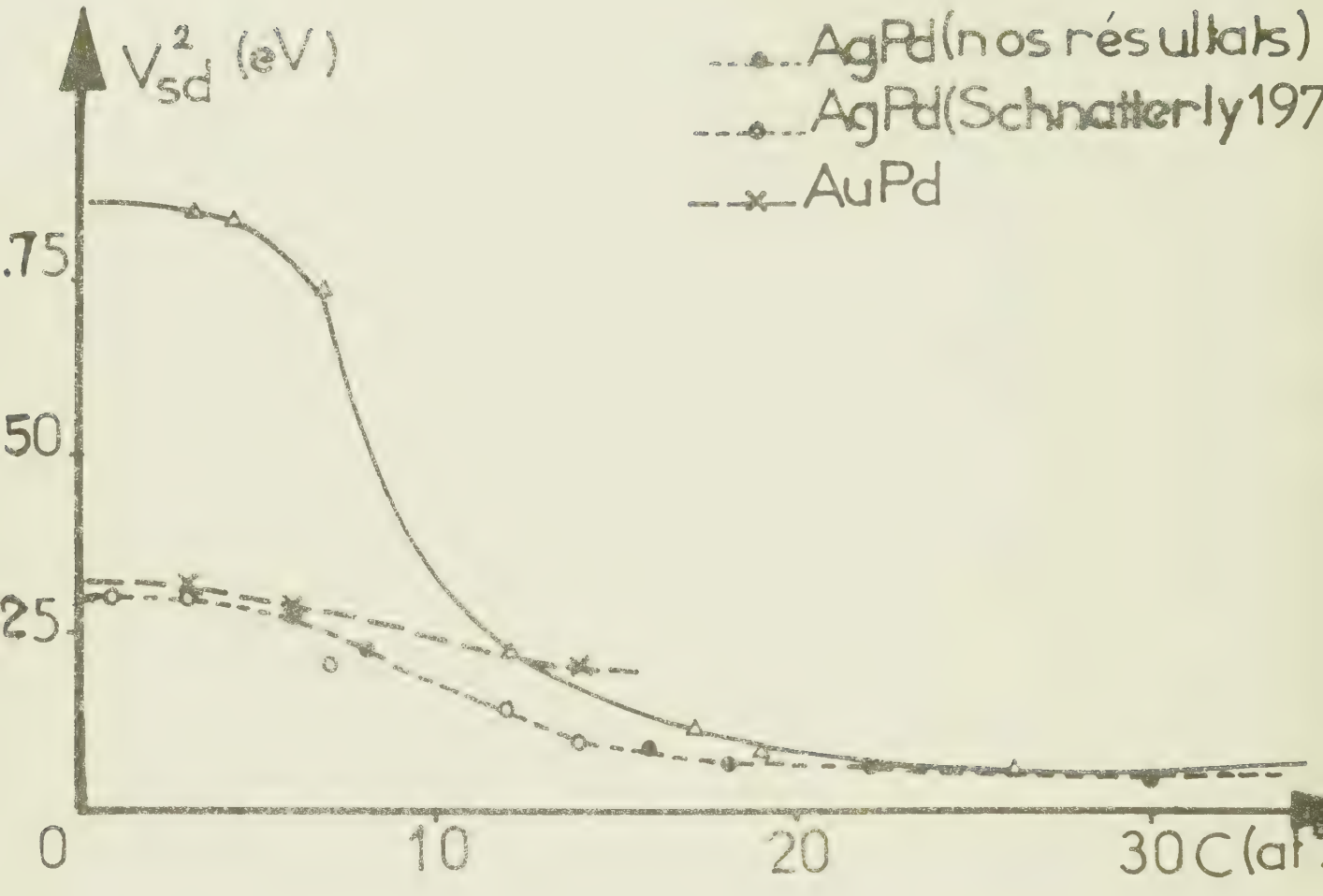
(voir figure 11)

Je prends comme terme de comparaison les valeurs de $\delta\rho$ déterminées par Linde (1936) sur des alliages massifs en supposant la variation de la résistivité linéaire avec la concentration. Ces valeurs seraient peut-être à revoir, d'autre part la variation linéaire n'est qu'une approximation valable à faible et moyenne concentrations. Compte tenu de ces réserves, on observe un accord semi-quantitatif entre ces valeurs et les valeurs calculées à partir des paramètres du modèle jusqu'à des concentrations de l'ordre de 12% pour les trois alliages, ce qui confirme la première limitation du modèle constatée lors de la détermination de E_d et Δ.

2.2.5. $1/\tau_i(0)$ ou V_{sd}^2

Nous allons maintenant examiner d'autres quantités faisant intervenir, en plus des paramètres E_d et Δ du niveau lié virtuel, le paramètre $1/\tau_i(0)$ du modèle introduit, on s'en souvient, lors de la définition du temps de relaxation dépendant de la fréquence des électrons de conduction correspondant à la diffusion par l'impureté et représentant l'inverse du temps de relaxation théorique à l'énergie de Fermi (à fréquence nulle). Dans le modèle d'Anderson, on peut mettre ce paramètre en parallèle avec le paramètre V_{sd}^2 qui caractérise la valeur moyenne de l'interaction de mélange s-d.

Nous avons vu que: $$V_{sd}^2 = 1/\tau_i(0) \cdot \frac{E_d^2 + \Delta^2}{20\,\Delta}$$


CuPd
AgPd(nos résultats)
AgPd(Schnatterly197
AuPd
V_{sd}^2 (eV)
.75
50
25
0
10
20
30 C (at

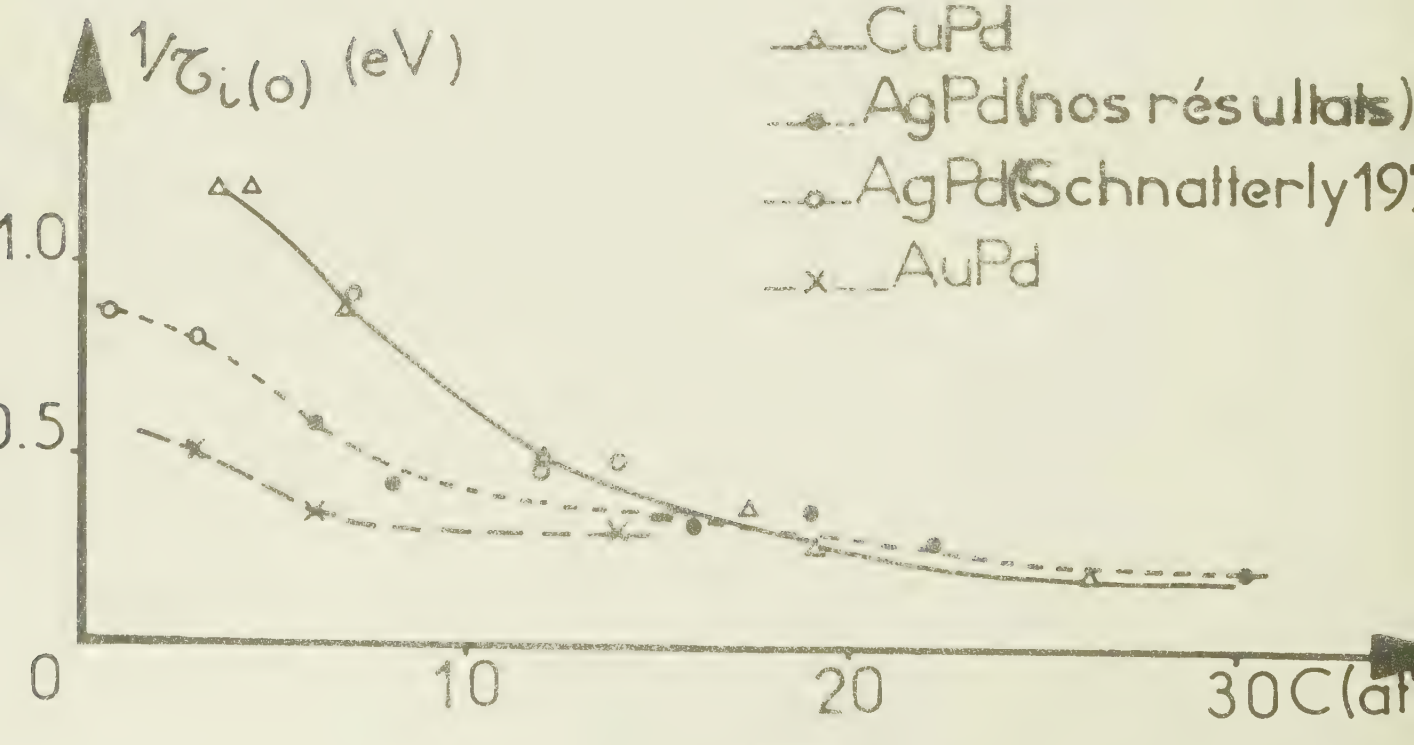

CuPd
AgPd(nos résultats)
AgPd(Schnatterly19
AuPd
$1/\tau_{i(o)}$ (eV)
1.0
0.5
0
10
20
30 C (at

Figure 12

Il convient ici de rappeler que, dans le programme d'ajustement de la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe, le paramètre $1/\tau_i(0)$ n'est pas déterminé avec une très grande précision; il se trouve en effet fortement corrélé avec ω_d qui rend compte de la force d'oscillateur des transitions entre états d du niveau lié virtuel et états de conduction.

Figure 12 Les variations de $1/\tau_i(0)$ avec la concentration que nous observons dans les trois alliages sont cependant suffisamment nettes pour permettre de soulever des questions intéressantes. Dans les trois cas, $1/\tau_i(0)$ présente une décroissance quasi-hyperbolique en fonction de la concentration. Transposé sur V_{sd}^2, cela se traduit par une valeur à peu près constante ($V_{sd}^2(0)$) jusqu'à approximativement 6-7% at. en Pd, suivie d'une brusque décroissance avec point d'inflexion puis d'une décroissance lente tendant vers une asymptote horizontale ($V_{sd}^2(50)$). Ces valeurs sont indiquées dans le tableau :

eV^2	Cu Pd	Ag Pd	Au Pd
$V_{sd}^2(0)$	0.88	0.30	0.32
$V_{sd}^2(50)$	0.05	0.05	0.15

Deux remarques s'imposent d'emblée:

- dans le modèle, $1/\tau_i(0)$ doit être indépendant de la concen-

tration;

- la variation rapide que l'on observe se produit vers 7%. Il pourrait s'agir là d'une limitation apparente, nouvelle, de la validité du modèle, la première limitation observée jusqu'ici sur E_d et Δ se situant vers 12-15%.

Le type de variation observée suggère le passage d'une situation où les impuretés peuvent effectivement être considérées comme indépendantes ($1/\tau_i(0)$ constant) à une situation où elles ne le sont plus.

Examinons cette hypothèse :

Si nous revenons au temps de relaxation des électrons de conduction que je définissais par:

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + c/\tau_i(\omega)$$

$1/\tau_i(\omega)$ était évalué par atome d'impureté et considéré comme additif pour plusieurs impuretés indépendantes. Nous considérons maintenant un $\tau_i^{total}(\omega)$ pour toutes les impuretés:

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + 1/\tau_i^{total}(\omega)$$

avec $$1/\tau_{i(\omega)}^{total} = 1/\tau_{i(0)}^{total} \times \{(E_d, \Delta) \quad \text{d'après (23)}$$

L'hypothèse des impuretés indépendantes conduisait à dire que $1/\tau_i^{total}(o)$ variait linéairement en fonction de la concentration C.

L'hypothèse des impuretés en interaction conduirait à poser:

$$\hbar/\tau_{i(0)}^{\text{total}} = \alpha c + \beta c^2 + \gamma c^3 + \delta c^4 + \ldots$$

Ce type d'ajustement nous conduit, pour les trois alliages, à:

eV	α	β	γ	δ
CuPd	1.66	- 0.150	0.0055	- 0.0001
Ag Pd	1.47	- 0.208	0.0112	- 0.0002
Au Pd	0.83	- 0.145	0.0125	- 0.0003

Nous voyons donc qu'une expression de la forme:

$$\hbar/\tau_{i(0)}^{\text{total}} = \alpha c + \beta c^2 + \gamma c^3$$

traduit bien, au-delà de 7%, la variation avec la concentration du temps de relaxation des électrons de conduction lié à la diffusion par les impuretés en interaction.

Cette expression reste valable jusqu'à des concentrations de 12-15%. Dans ces conditions, on retrouve bien la première limitation imposée au modèle.

Ceci amène à conclure que le modèle n'est vérifié qu'à très faible concentration, en ce qui concerne le paramètre

$1/\tau_i(0)$ ($\omega \vee s^2 d$), alors que les conditions sont moins strictes pour les autres paramètres.

. Une manière de caractériser $1/\tau_i$ sur la surface de Fermi consiste à comparer les résistivités optique et électrique.

La résistivité électrique $\rho_e = \frac{4\pi}{\omega_p^2 \tau_e}$ où

ω_p = fréquence de plasma

τ_e = temps de relaxation DC des électrons de conduction, résulte d'une intégrale de $v\tau$ sur la surface de Fermi (v vitesse des électrons au niveau de Fermi):

$$\rho_e \propto \frac{1}{\int v \tau \, dS}$$

On peut également définir, à partir des mesures optiques, la conductivité optique σ par: $\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega}$ (Abelès {1972}). Dans l'approximation de Drude, on en déduit une résistivité optique (à $\omega = 0$)

$$\rho_0 = \frac{4\pi}{\omega_p^2 \tau_0}$$

qui résulte d'une intégrale de v/τ sur la surface de Fermi

$$\rho_0 \propto \frac{\int v/\tau \, dS}{\left| \int v \, dS \right|^2}$$

d'où le rapport des deux résistivités

$$\frac{\rho_0}{\rho_e} = \frac{\int v \tau \, dS}{\int v \, dS} \cdot \frac{\int v/\tau \, dS}{\int v \, dS}$$

ou encore

$$\rho_0/\rho_e = \langle \tau \rangle \cdot \langle 1/\tau \rangle$$

Ce rapport ne sera égal à 1 que si la distribution des valeurs

de τ est isotrope sur toute la surface de Fermi, sinon $\frac{\rho_o}{\rho_e} > 1$.

Les mesures effectuées par Ehrenreich et Philipp {1962} sur des échantillons massifs de métaux nobles donnent des rapports ρ_o/ρ_e de l'ordre de 2.2 tandis que les mesures de Thèye {1968} sur des couches minces de ces métaux donnent des valeurs plus proches de 1.5. Ziman {1961}, s'appuyant sur son modèle de la surface de Fermi des métaux nobles, a montré que $1/\tau$ est soit plus petit soit plus grand sur les cols que sur le ventre de la surface suivant que la diffusion par les impuretés est isotrope ou non.

La variation du rapport ρ_o/ρ_e dans les alliages, en fonction de la concentration, devrait donc, en principe, fournir une évaluation qualitative de l'anisotropie du temps de relaxation sur la surface de Fermi, et de son évolution avec la concentration en impuretés.

Il convient de parler d'évaluation qualitative grossière car, comme on vient de le voir, le rapport ρ_o/ρ_e dépend non seulement de la forme de la surface de Fermi mais également de la variation du temps de relaxation des électrons de conduction sur cette surface. On peut cependant dire que si τ tend à devenir constant sur la surface de Fermi et si cette surface tend vers la sphère idéale, alors $\rho_o/\rho_e \to 1$; la réciproque étant plus contestable.

J'ai donc établi les rapport $\left(\frac{\rho_0}{\rho_e}\right)_{alliage}$ et $\left(\frac{\rho_0}{\rho_e}\right)_{matrice}$ ρ_e, résistivité électrique statique est mesurée sur l'échantillon, ρ_0 est calculée à partir des données optiques par la formule:

$$\rho_0 = \frac{4\pi}{\omega_p^2 \tau_0}$$

où ω_p = fréquence de plasma de l'alliage et τ_0 (à $\omega = 0$) est exprimé d'une manière cohérente avec le modèle de diffusion des électrons de conduction par:

$$1/\tau_0 = 1/\tau_p + c/\tau_i(0)$$

Les rapports obtenus sont présentés dans le tableau :

	C at %	ρ_0/ρ_e		C at %	ρ_0/ρ_e		C at %	ρ_0/ρ_e
Cu	0	1.80	Ag	0	2.17	Au	0	1.96
Cu Pd	3.5	1.21	Ag Pd	6.1	1.09	Au Pd	3.0	1.33
	4.3	1.04		8.1	1.20		6.0	1.55
	6.8	0.90		19.2	1.31		14.0	1.32
	12.0	0.78		22.2	1.10			
	17.3	0.66		30.3	0.95			
	26.6	0.79						
	39.3	0.70						

Trois remarques s'imposent:

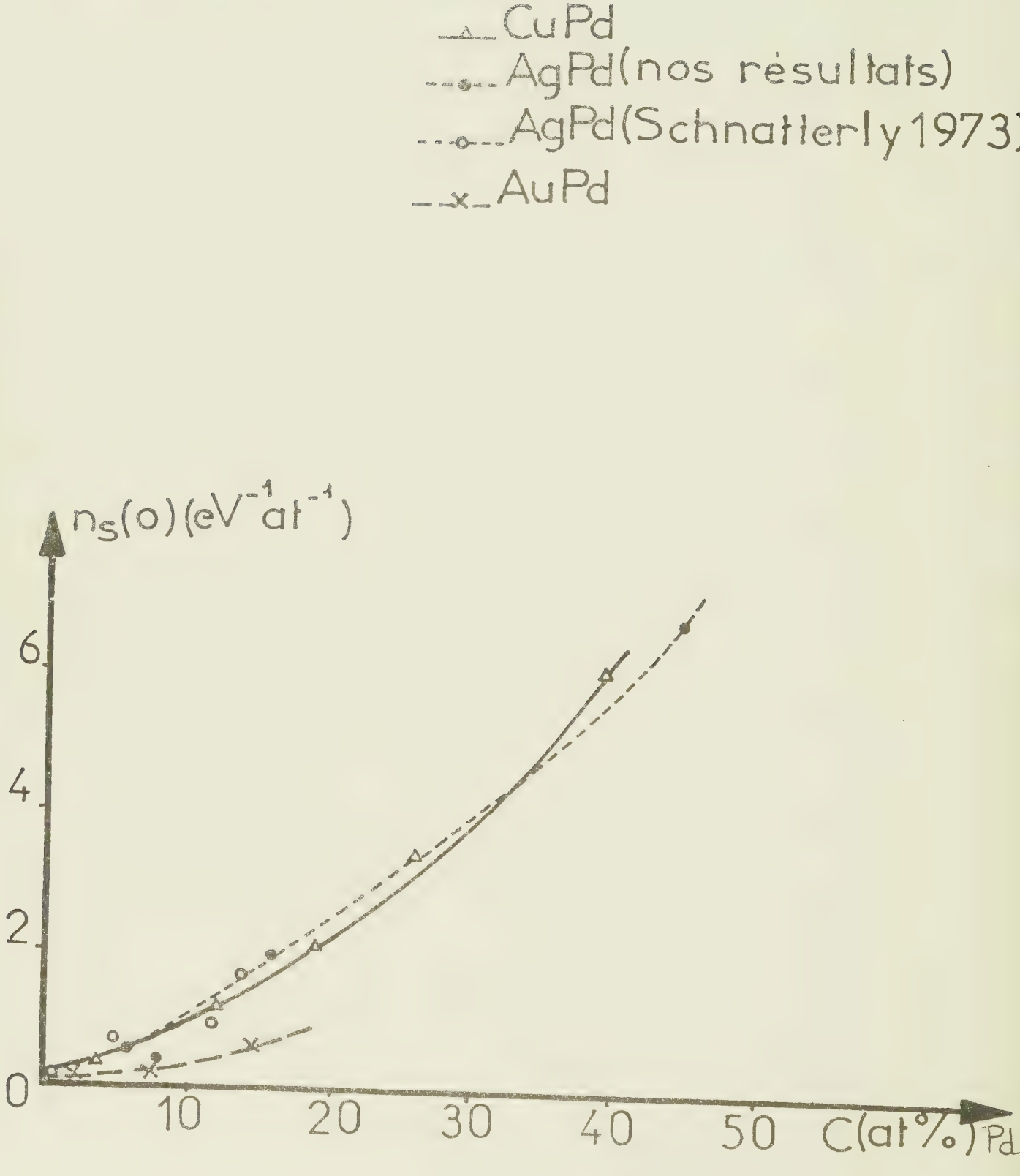
- le ρ_o/ρ_e de l'alliage est dans tous les cas nettement inférieur à celui de la matrice pure;
- il suffit d'une faible concentration en impureté pour observer une décroissance notable de ρ_o/ρ_e; la variation ultérieure pour des concentrations croissantes est comparativement moins marquée;
- on obtient pour CuPd des rapports qui sont parfois inférieurs à 1.

Examinons ces trois points. Les valeurs de ρ_o/ρ_e des matrices pures, de l'ordre de 2, sont à mi-chemin entre les valeurs de Thèye et celles de Ehrenreich et Philipp, citées plus haut. Mais, même en considérant les plus faibles valeurs de Thèye, elles sont toujours très supérieures à celles que j'obtiens pour les alliages, même à faibles concentrations. Ceci, lié au fait que le rapport ρ_o/ρ_e de l'alliage a tendance à décroître vers 1 lorsque la concentration augmente, conduirait à conclure que l'addition d'impuretés modifie la surface de Fermi et (ou) la répartition de $1/\tau$ dans l'espace des k vers une meilleurs isotropie. Ceci a-t-il un sens physiquement? Sans doute, si l'on considère qu'en présence de centres diffuseurs très localisés comme les niveaux liés virtuels d, les électrons de conduction auront tendance à se comporter davantage comme des électrons libres.

Restent à expliquer les valeurs de $\rho_o/\rho_e < 1$ obtenues

pour CuPd. La cause principale me paraît due au type de couche étudié dans le cas de CuPd. Afin d'obtenir l'alliage désordonné dans l'état métastable, ces couches n'ont pas été recuites, d'où une structure composée de très petits cristaux. Ces couches ont une résistivité électrique ρ_e bien plus élevée que les couches recristallisées par recuit (et à plus forte raison l'alliage massif). Par contre, comme on le verra dans l'étude particulière de CuPd, les propriétés optiques dans le domaine des électrons de conduction de ces couches sont peu modifiées par le recuit. Il semble donc que la présence de défauts tels que les faibles dimensions des grains et les nombreux joints de grains aient une influence beaucoup plus marquée sur ρ_e que sur ρ_o. On comprend dès lors que le rapport ρ_o/ρ_e, qui reste supérieur à 1 dans le cas des couches recuites d'alliages AgPd et AuPd puisse devenir inférieur à 1 dans le cas des couches non recuites d'alliages CuPd. La valeur absolue du rapport ρ_o/ρ_e n'a donc pas grande signification (à cause de la contribution de la diffusion par les défauts de structure) mais sa tendance à la baisse en fonction de la concentration peut être retenue.

Une dernière remarque: comme je l'ai déjà précisé, j'ai toujours pris comme référence, en ce qui concerne la matrice pure, des couches qui ont été choisies, non en raison de leur bonne qualité, mais en raison de leur structure cristallographique aussi voisine que possible de celle de l'alliage. Il s'agit là d'un compromis qui ne permet, au moins



Densité d'états dans la bande de conduction au niveau de Fermi

Figure 13

dans le cas de ρ_o/ρ_e, de déduire que des résultats qualitatifs.

En conclusion, on peut donc préciser que l'introduction d'impuretés de Pd dans des matrices de métaux nobles modifie les mécanismes de diffusion, ce qui tend à diminuer l'anisotropie de la distribution du temps de relaxation sur la surface de Fermi, et que les effets en sont grossièrement les mêmes sur la résistivité optique et sur la résistivité électrique.

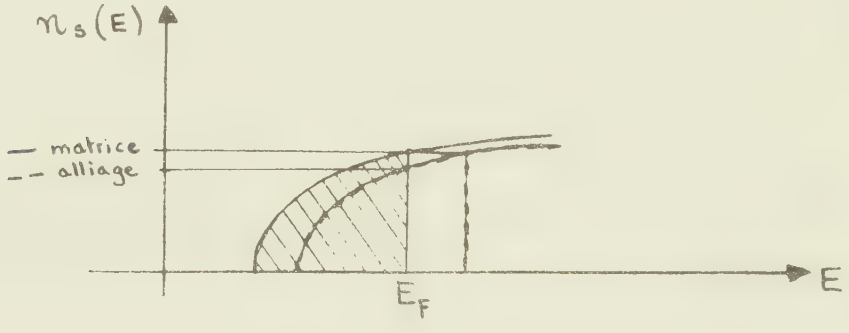
2.2.6. Densité d'états dans la bande de conduction au niveau de Fermi

Examinons maintenant la densité d'états dans la bande de conduction au niveau de Fermi, $n_s(0)$, qui intervient, ainsi que V_{sd}^2 (ou $1/\tau_i(0)$, dans l'élargissement par résonance du niveau lié virtuel par $\Delta = \pi\, n_s(0)\, V_{sd}^2$

J'obtiens à très faible concentration pour les trois alliages: (voir figure 13)

$eV^{-1}.at^{-1}$	$n_s(0)$		$n_s(0)$		$n_s(0)$
Cu	0.30	Ag	0.21	Au	0.24
Cu Pd	0.28	Ag Pd	0.22	Au Pd	0.20

Ces valeurs correspondent pratiquement (bien que légèrement inférieures) aux densités d'états au niveau de Fermi dans les matrices Au, Ag et Cu. Ceci est bien conforme à la représentation simple que nous donnions de la stabilité relative du niveau de Fermi dans l'alliage par baisse légère du nombre d'électrons de conduction et déplacement global vers le haut de la bande de conduction sous l'effet du potentiel répulsif de l'impureté. (2.2.1.3.)



Lorsque la concentration en Pd augmente, on observe une croissance rapide de $n_s(0)$ atteignant 3 eV^{-1}. at^{-1} pour 40% at en Pd. Si, comme je le suggérais plus haut, on évolue vers une situation où la densité d'états caractéristique du palladium devient dominante, on devrait passer d'une densité de 0.2-0.3 à une densité d'environ 0.2 eV^{-1}. at^{-1}, donc observer une légère diminution.

Cette croissance rapide s'explique par le fait que $n_s(0)$ ainsi calculé est inversement proportionnal à V_{sd}^2: $n_s(0) = \Delta / \pi V_{sd}^2$. Nous avons vu que V_{sd}^2, déduit de $1/\tau_i(0)$ présentait une décroissance très rapide à moyenne concentration, décroissance non prévue dans le cadre du modèle. Nous

avons montré que la variation de $1/\tau_i(0)$ avec la concentration au-delà de 7% environ pouvait s'expliquer si l'on prenait en compte les interactions entre atomes d'impureté.

La variation de $n_s(0)$ avec la concentration ne présentant aucune réalité physique, il faut admettre que la formule reliant les deux paramètres équivalents $1/\tau_i(0)$ et V_{sd}^2:

$$1/\tau_{i(0)} = 2\pi \cdot V_{sd}^2 \cdot N_d$$

n'est valable que dans le cas des impuretés sans interaction, c'est-à-dire si on se limite au premier ordre du développement du temps de relaxation à fréquence nulle total par rapport à la concentration.

2.2.7. Remarque sur AgPd

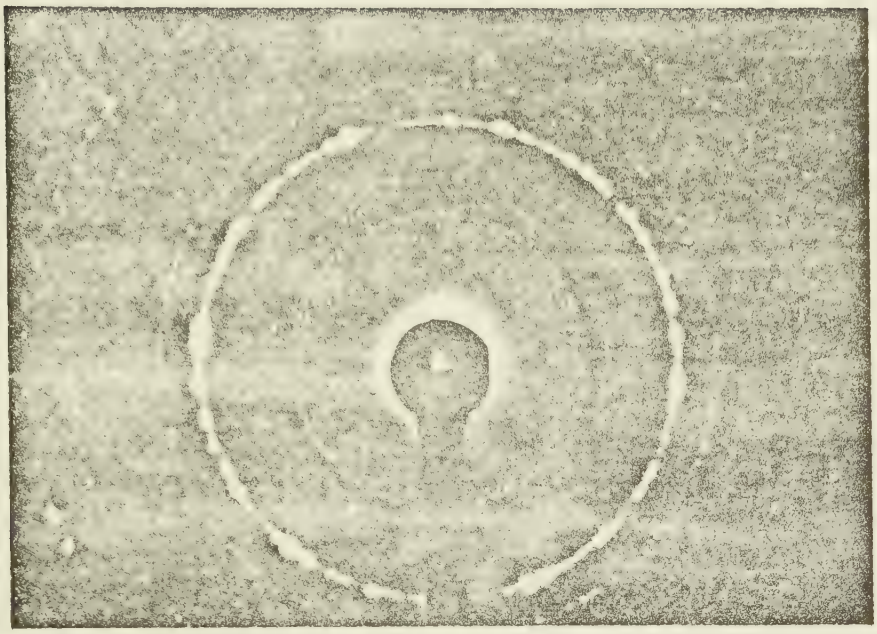
Avant de terminer cette synthèse des résultats, je tiens à préciser que, en ce qui concerne AgPd, j'ai également introduit dans les tableaux et courbes les valeurs des paramètres déterminées à partir des résultats de Callender et Schnatterly {1973}.

Toutes ces valeurs sont en total accord avec mes résultats et confirment notamment les anomalies observées dans V_{sd}^2 et $n_s(0)$. Ces mesures de l'équipe de Princeton ne concernent que des concentrations inférieures à 14% at en Pd. Les

méthodes utilisées diffèrent quelque peu des miennes.

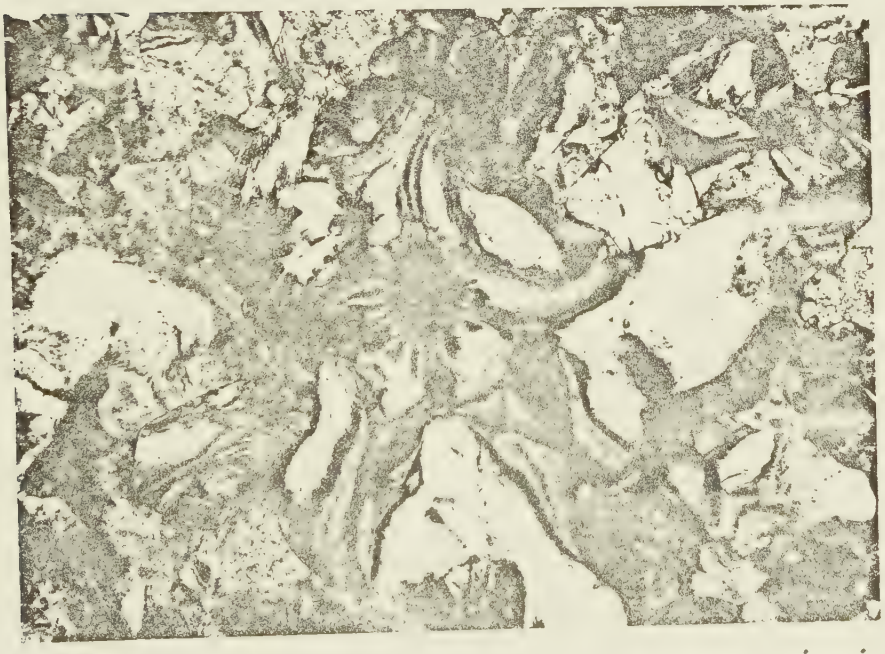
Tout d'abord la technique de préparation des alliages en couches minces est différente. Au lieu d'évaporer quasi-simultanément les deux constituants comme dans l'évaporation flash, Callender dépose successivement une couche de 2000 Å d'argent, puis 20 Å de Pd, puis à nouveau 2000 Å d'argent. Par recuit de ce sandwich, il pense avoir obtenu un alliage homogène en structure et en composition.

Ce type "d'évaporation sandwich" a été testé dans notre laboratoire sur plusieurs couches AgPd dans l'espoir d'obtenir des échantillons mieux recristallisés. Après recuit, ces couches présentent en effet des cristaux assez grands et bien orientés; malheureusement, un examen attentif révèle que ces couches ne sont pas homogènes en composition. Je citerai l'exemple d'un de ces échantillons de 530 Å d'épaisseur totale. D'après le diagramme de diffraction de rayons X, cette couche semble contenir au moins deux phases de compositions bien définies: 8% et 23% at Pd. Les diagrammes de diffraction électronique, quant à eux, comportent des points (correspondant aux plus gros cristallites) détriplés (fig.14), ce qui suggère l'existence d'au moins trois phases, une riche en Pd (trop dispersée pour être vue par diffraction de rayons X), une riche en Ag, et une de composition intermédiaire. Les images en transmission au microscope électronique montrent qu'on peut en fait distinguer (fig.15): des cristallites constituées



Cliché de diffraction électronique

Figure 14



Microscopie électronique par transmission

Figure 15

Couche mince AgPd, épaisseur 530 Å
déposée par la technique du "sandwich".

d'une phase unique, contenant très peu de défauts, et des cristaux constitués de deux phases de compositions différentes, superposées, en épitaxie l'une sur l'autre. Ces résultats prouvent que la diffusion de Pd dans Ag se fait de façon très inhomogène quand on a affaire à un échantillon polycristallin. J'ai donc abandonné ce type de dépôt.

Il est regrettable que Callander et Schnatterly ne fournissent pas de détails sur la structure et l'homogénéité des alliages qu'ils étudient. La matrice pure et l'alliage à étudier sont déposés sur différents secteurs d'un même disque tournant sur lequel sont effectuées des mesures ellipsométriques différentielles.

Cette méthode conduit à déterminer directement la quantité (ε_2 alliage $- \varepsilon_{2p}$) et à poser $\Delta \varepsilon_{2c} = \frac{c \cdot \omega_p^{a\,2}}{\omega^3 \tau_i(\omega)}$ approximation qui, nous l'avons vu (1.3.3.) n'est valable que dans la limite de $\omega\tau >> 1$ et des faibles concentrations. L'analyse théorique de leurs résultats est donc moins générale et moins rigoureuse.

Ces quelques réserves a priori sur la structure des couches d'alliages et la méthode de détermination des paramètres du modèle étant faites, il faut constater que les résultats de Callender et Schnatterly sont identiques à ceux que j'ai obtenus par des méthodes assez différentes. Méthodes qui, elles aussi, sont critiquables, et cette critique pourra

nous servir d'introduction à l'étude particulière de chaque alliage. Plutôt que d'écrire: $\varepsilon_{2a} = \varepsilon_{2p} + \Delta\varepsilon_2$, j'ai utilisé l'additivité des inverses des temps de relaxation qui, physiquement, a plus de sens et est plus rigoureuse:

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + c/\tau_i(\omega)$$

je fais alors intervenir par l'intermédiaire de τ_p les propriétés de la matrice pure. Or celles-ci dépendent fortement de la structure cristallographique de l'échantillon considéré. Il faudrait pouvoir préparer, pour chaque couche d'alliage, une couche de métal noble présentant la même structure, les mêmes défauts, les mêmes impuretés (autres que celles de Pd) etc..., ce qui est impossible avec nos méthodes de dépôt. J'ai quand même essayé de choisir, pour l'ajustement, des couches d'Ag, Au et Cu dont la structure au microscope électronique soit aussi voisine que possible de celle des alliages étudiés. La technique utilisée par Callender et Schnatterly, basée sur la diffusion du Pd dans des couches d'Ag, semble plus favorable pour obtenir des couches de métal noble pur et d'alliages de structures semblables.

Il faut cependant signaler pour conclure que j'ai essayé dans l'ajustement différentes valeurs de τ_p, dans les limites des valeurs constatées expérimentalement sur divers échantillons, et que les valeurs des paramètres du niveau lié virtuel, en particulier de E_d et Δ, sont peu senbles au choix de τ_p.

2.2.8. Quelques premières conclusions

En résumé et pour conclure provisoirement en ce qui concerne l'application du modèle des niveaux liés virtuels à ces trois alliages Au-, Ag-, Cu-Pd, on peut considérer:

2.2.8.1. Résultats communs aux trois types d'alliages

Les quatre paramètres $1/\tau_i(0)$, E_d, Δ, ω_d introduits dans la formulation de l'absorption optique $\hbar\omega\varepsilon_2$ ont pu être déterminés et permettent un ajustement satisfaisant des valeurs mesurées de l'absorption, ceci pour des concentrations comprises entre 0 et 25% at en Pd.

- Dans le domaine de concentrations 0 à 15% at Pd:
. l'ajustement de l'absorption expérimentale est très bon, de l'ordre de quelques % en valeur relative sur $\hbar\omega\varepsilon_2$;
. les paramètres principaux de position E_d et de largeur Δ du niveau sont quasiment constants, ce qui est conforme au modèle théorique mis au point en principe pour les très faibles concentrations;
. le paramètre $1/\tau_i(0)$ ou V_{sd}^2 qui lui est relié et caractérise la valeur moyenne des interactions de mélange s-d dans l'approche d'Anderson est relativement constant jusqu'à 7 % at Pd seulement, puis présente une décroissance appréciable, non conforme au modèle de diffusion par des impuretés isolées, que j'ai expliquée en faisant intervenir une hypothèse simple

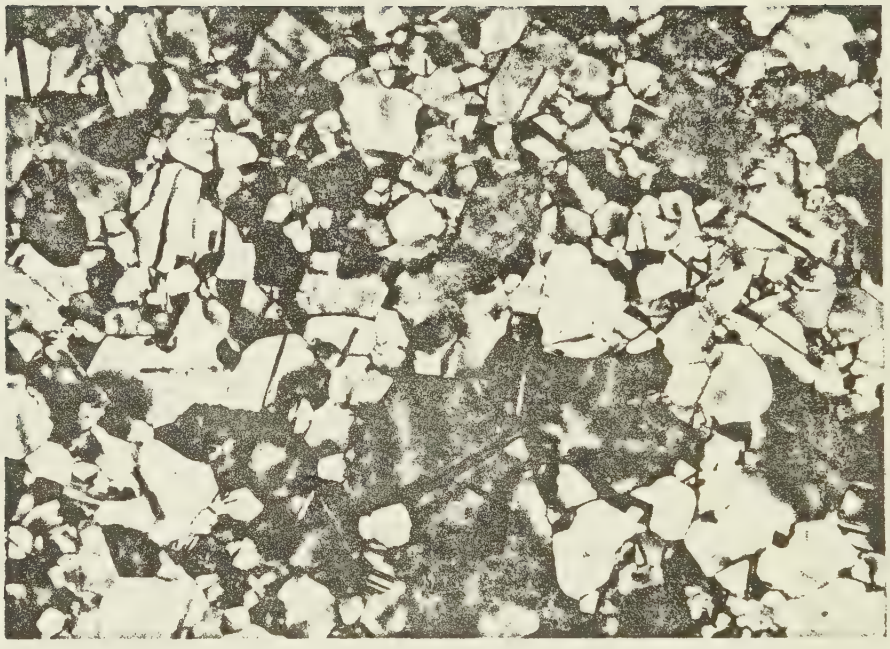
d'impuretés en interaction;

. par ailleurs, l'étude du comportement de ρ_o/ρ_e, rapport des résistivités optique et électrique, conduit à penser qu'en présence des NLV les électrons de conduction auront tendance à se comporter davantage comme des électrons libres.

- Le nombre d'électrons d dans le niveau lié virtuel ainsi que les grandeurs mesurables au niveau de Fermi: densité d'états d, densité d'états dans la bande de conduction, déterminées à partir des valeurs des paramètres du modèle aux faibles concentrations sont en excellent accord avec les mesures effectuées par d'autres méthodes et permettent d'élaborer un modèle de structure électronique pour ces alliages suivant la concentration.

2.2.8.2. Pd dans les matrices Au - Ag - Cu

L'évolution du niveau lié virtuel créé par l'impureté dans les trois matrices de métaux nobles amène à conclure que l'hybridation sp-d des fonctions d'onde des électrons de conduction joue un rôle important pour fixer les valeurs des paramètres qui le caractérisent, notamment Δ, alors que la théorie envisage ces électrons comme quasi-libres. Ainsi, la demi-largeur Δ du niveau est beaucoup plus faible que celle prédite théoriquement et ne varie pas proportionnellement à l'énergie cinétique des électrons de conduction avec lesquels le niveau d est en résonance.



Cliché de microscopie électronique par transmission

Couche mince AuPd, épaisseur 445 Å, concentration 6%at.pd

Figure 16

2.3. ETUDE DETAILLEE DE CHAQUE ALLIAGE

Je vais présenter maintenant une étude plus détaillée de chaque alliage. La synthèse précédente se rapportait à l'application du modèle des niveaux liés virtuels et concernait donc essentiellement les électrons de conduction; dans cette partie, je m'attacherai plus particulièrement à discuter la structure de bande de l'alliage telle qu'on peut l'appréhender par nos mesures optiques à plus hautes énergies (jusqu'à 6 eV). Je passerai cependant assez rapidement sur AuPd et AgPd dont la structure de bande reste très voisine de celle de la matrice pure, pour détailler le cas CuPd dont les phases ordonnées diffèrent nettement de l'alliage désordonné et de la matrice pure en ce qui concerne les transitions interbandes. Je présenterai également les résultats partiels obtenus sur AgLu et AgTm et l'étude systématique des couches minces de Pd pur.

2.3.1. Alliages AuPd

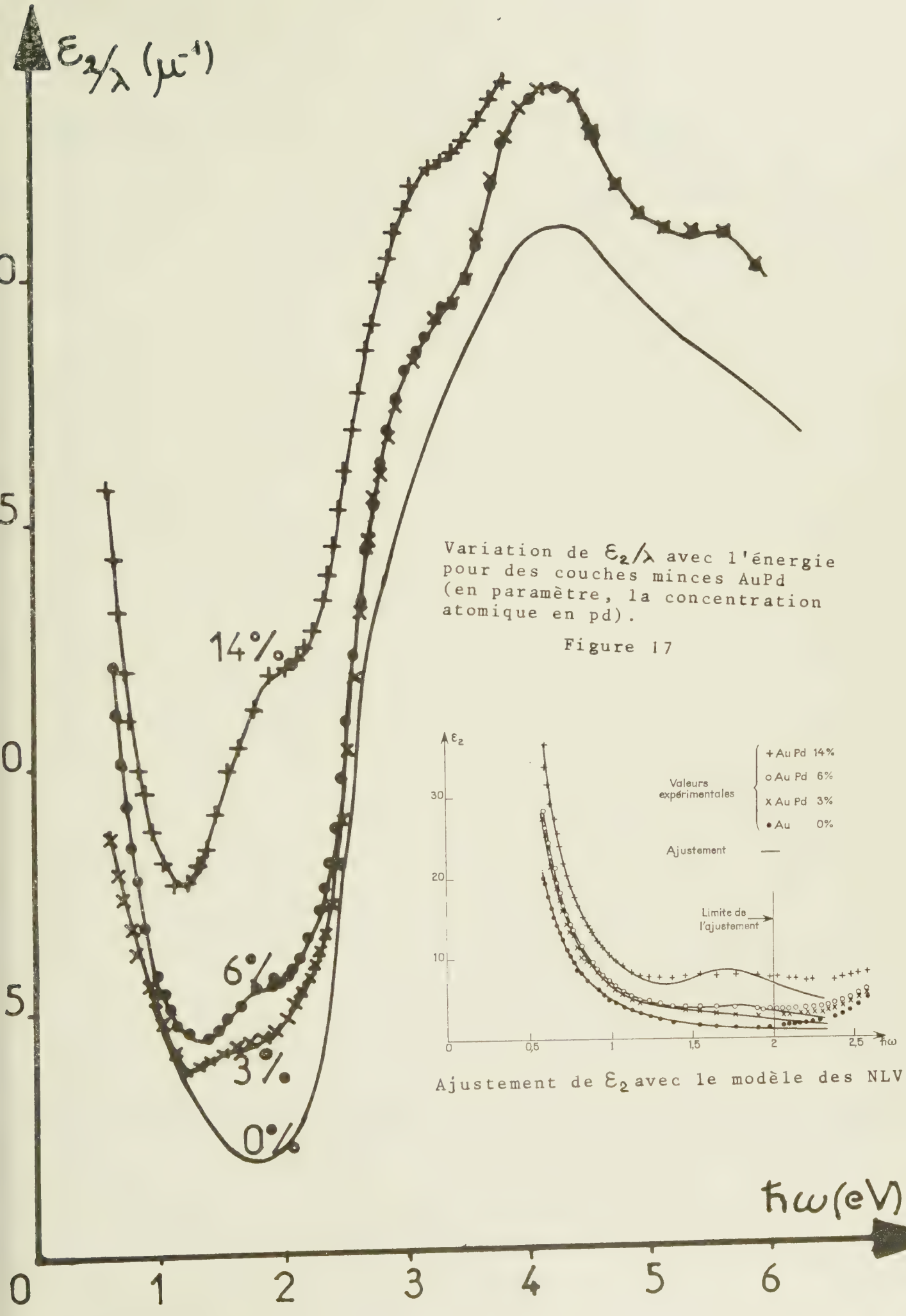
Les couches AuPd étudiées dans la limite de 14% at en Pd fournissent un excellent accord, comme on a pu le voir précédemment, avec le modèle des niveaux liés virtuels.

Ces couches présentent une structure assez exemplaire parmi les trois alliages étudiés. La taille des cristaux mesurée sur les clichés de microscopie électronique par trans-

mission est assez uniforme et de l'ordre de 500 à 3000 Å. Les clichés de diffraction d'électrons montrent également une très nette orientation préférentielle des cristaux, le plan cristallographique compact (1,1,1) étant parallèle au plan de la couche. (figure 16)

La figure 17 présente les courbes de $\varepsilon_2/\lambda\ (\hbar\omega)$. On y observe le maximum de l'absorption supplémentaire due au niveau lié virtuel vers 1.8 eV. Comme on peut le constater sur la figure 18 la position de ce maximum dans ε_2/λ ($ou\ \hbar\omega\varepsilon_2$) ne correspond pas à l'énergie du niveau lié virtuel (1.65 eV), la contribution des transitions interbandes entre niveau lié virtuel et bande de conduction déplaçant la structure observée vers les énergies plus élevées. L'influence des transtions entre haut de la bande d de Au et bande de conduction commençant à se faire sentir vers 2 eV, j'ai limité l'ajustement du niveau lié virtuel à cette énergie, ce qui explique qu'au-delà les courbes d'ajustement s'écartent des courbes expérimentales (fig.17).

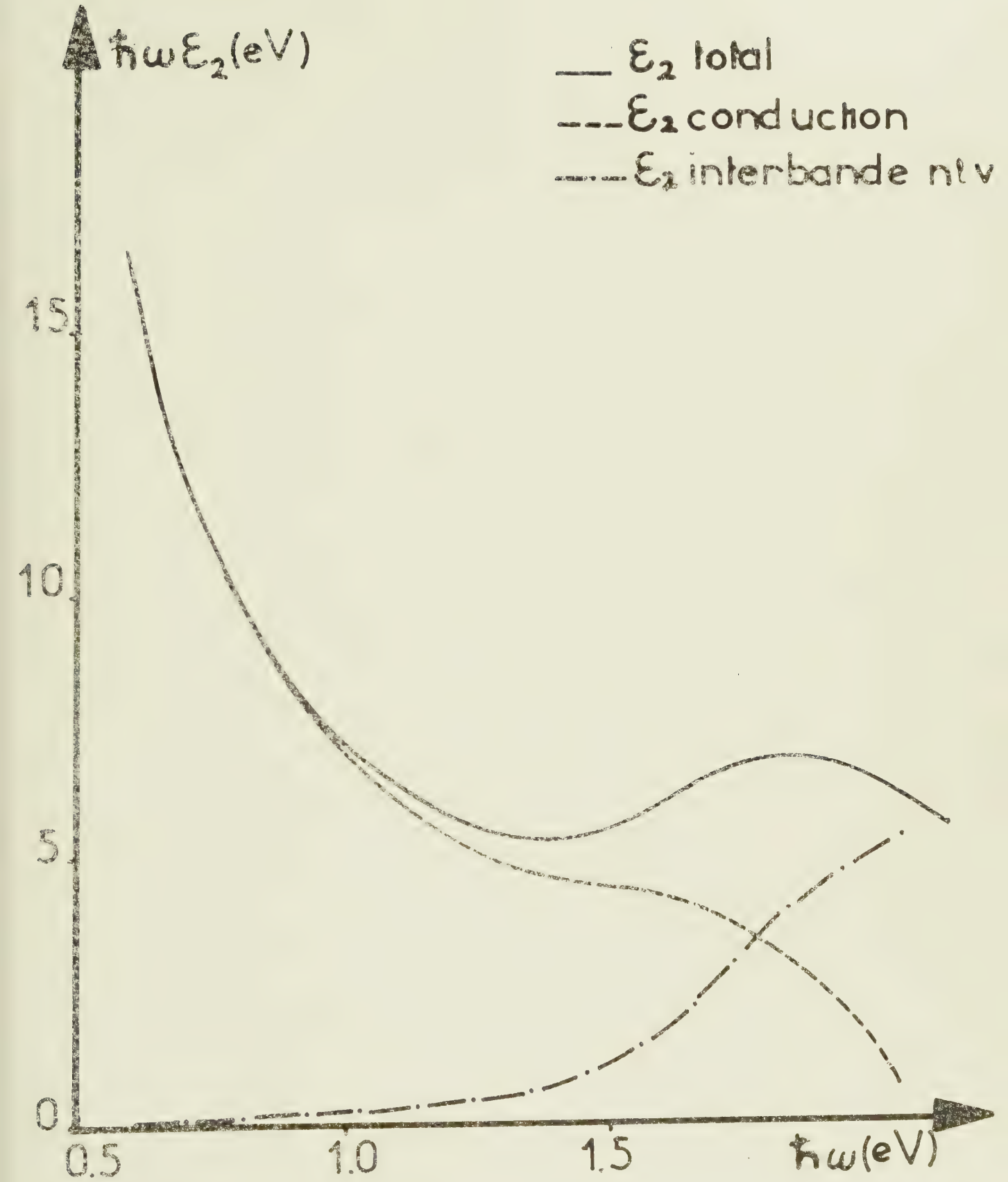
Comme nous l'avons remarqué dans la synthèse des résultats, la position du bord d'absorption de la matrice pure n'est pas modifiée dans l'alliage. De même les transitions interbandes caractéristiques de Au se retrouvent intégralement dans l'alliage; la valeur de ε_2 correspondante est simplement translatée d'une quantité sensiblement égale à la contribution supplémentaire de l'absorption intrabande à ces énergies.



Variation de ε_2/λ avec l'énergie pour des couches minces AuPd (en paramètre, la concentration atomique en pd).

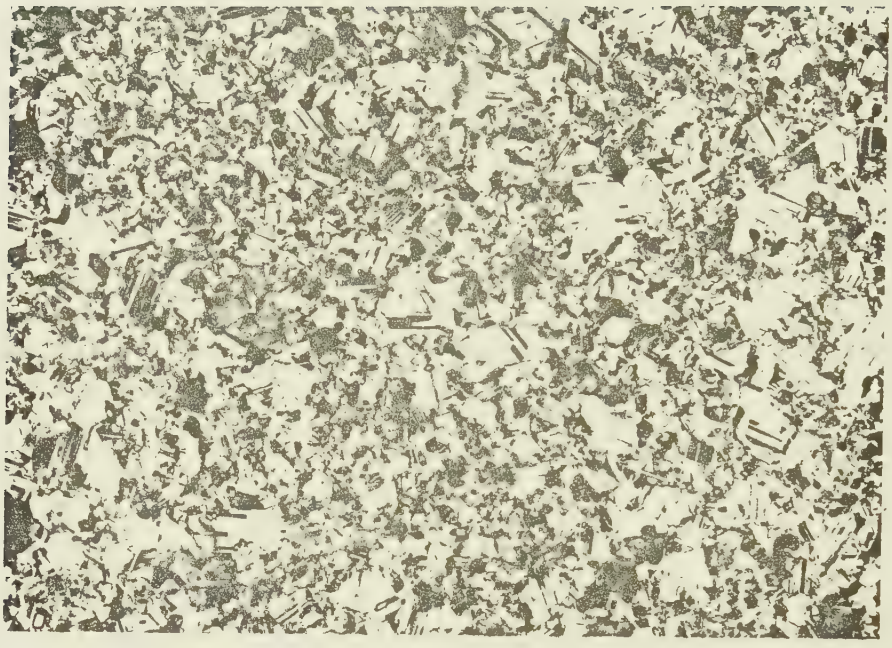
Figure 17

Ajustement de ε_2 avec le modèle des NLV



Décomposition des contributions interbande due au NLV et intrabande à la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe pour une couche mince AuPd,6%aT.Pd

Figure 18

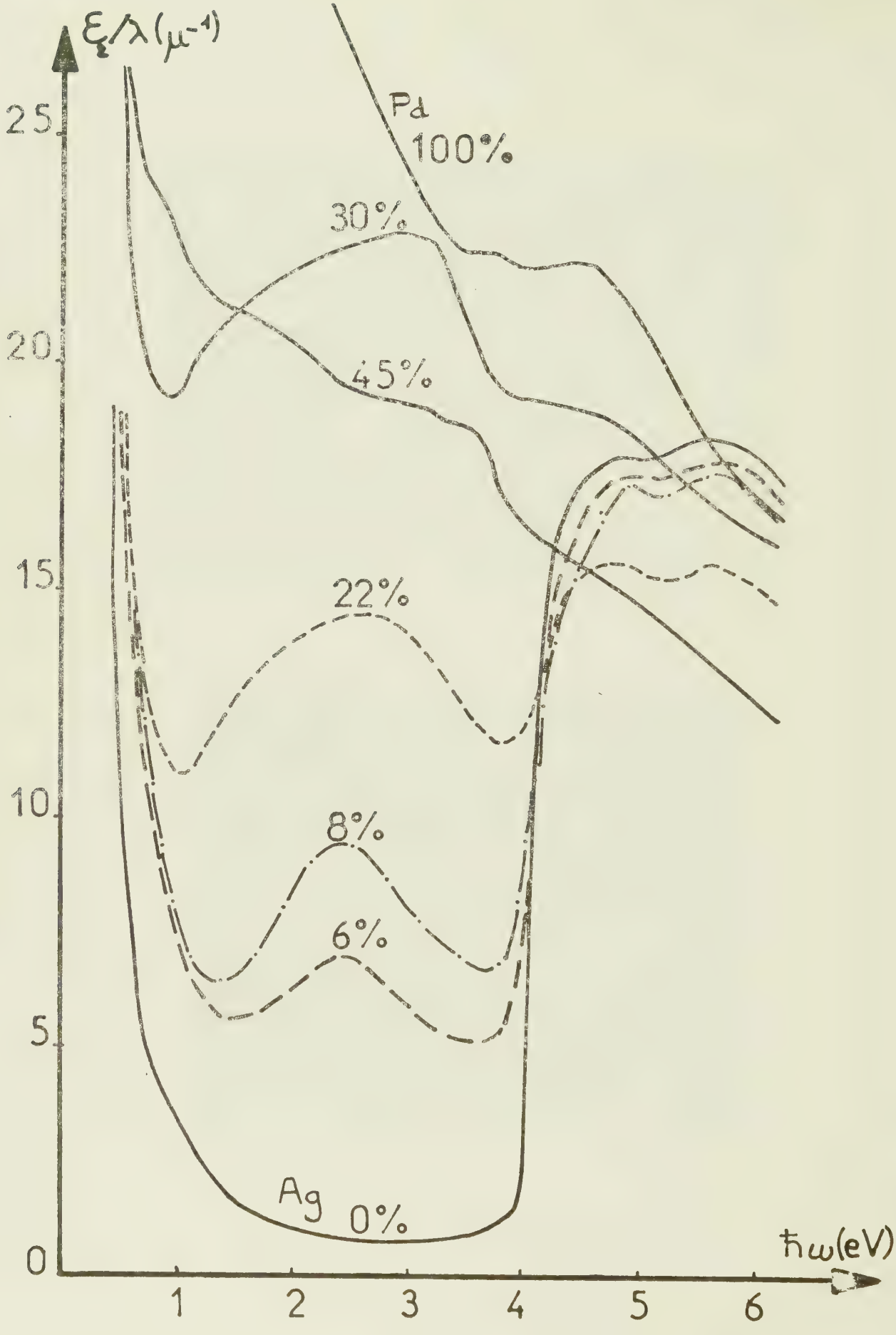


Cliché de microscopie électronique
par transmission

Cliché de diffraction électronique

Couche mince AgPd, 8.1%at. en Pd
épaisseur 263 Å

Figure 19



Variations de ε_2/λ avec l'énergie pour des couches minces d'alliage AgPd (en paramètre la concentration atomique en pd)

Figure 20

2.3.2. Alliages AgPd

2.3.2.1. Structure

Les couches d'AgPd étudiées dans le domaine 0-45% at en Pd présentent, malgré un recuit identique à celui des couches AuPd, une structure cristalline moins régulière. Comme on peut le voir sur la figure 19, les plus gros cristaux d'Ag-Pd qui se sont développés ne dépassent guère 1500 Å dans un fond de cristallites de taille moyenne 200 Å. De plus, l'orientation préférentielle des plans (1,1,1) parallèlement à la couche est beaucoup moins nette.

La composition de l'alliage reste très homogène, même à forte concentration. On n'observe jamais de dédoublement des raies de diffraction des électrons traduisant une séparation de phase, ce qui n'était pas le cas des alliages AgPd préparés par la technique du sandwich (cf p. 66).

2.3.2.2. Absorption optique

La figure 21 présente l'ajustement du NLV sur les valeurs de $\hbar\omega\varepsilon_2$ Figure 20 les courbes ε_2/λ $(\hbar\omega)$ montrent bien l'évolution de l'absorption supplémentaire due au niveau lié virtuel en fonction de la concentration en impureté. Le maximum de la bosse caractéristique se situe vers 2.45 eV alors que la position du niveau lié virtuel est à 2.00 eV; ce décalage vers les fortes énergies est imputable comme dans AuPd aux transitions

interbandes entre bande de conduction et niveau lié virtuel.

Jusqu'à 22% at en Pd, la bosse s'épanouit d'une manière assez symétrique et, ce que nous pouvons observer du domaine interbande (de 4 à 6 eV) traduit un comportement très voisin de celui observé dans la matrice Ag pure.

Au-delà de 22%, la bosse se déforme, se déplace vers les fortes énergies puis est pratiquement noyée à 45% dans un spectre d'absorption très voisin de celui du palladium. Il en est de même pour le domaine des transitions interbandes où le bord d'absorption de l'argent disparaît pour laisser place à l'épaulement (vers 4.6 eV) caractéristique des transitions du bas de la bande d vers le niveau de Fermi dans le Pd. A énergies plus élevées, on observe alors une rapide décroissance de ε_2/λ, les transitions entre bande d et E_F dans Pd étant épuisées.

Ceci confirme l'hypothèse formulée plus haut (cf 2.2.3) à partir de l'évolution des densités d'états d et s au niveau de Fermi, à savoir que l'on passe d'une situation où l'alliage est bien décrit par le modèle des niveaux liés virtuels à une situation où le recouvrement des états d de Pd conduit à l'élargissement du niveau lié virtuel en une bande d analogue à celle du Pd pur.

Les mesures de photoémission de Norris et Myers

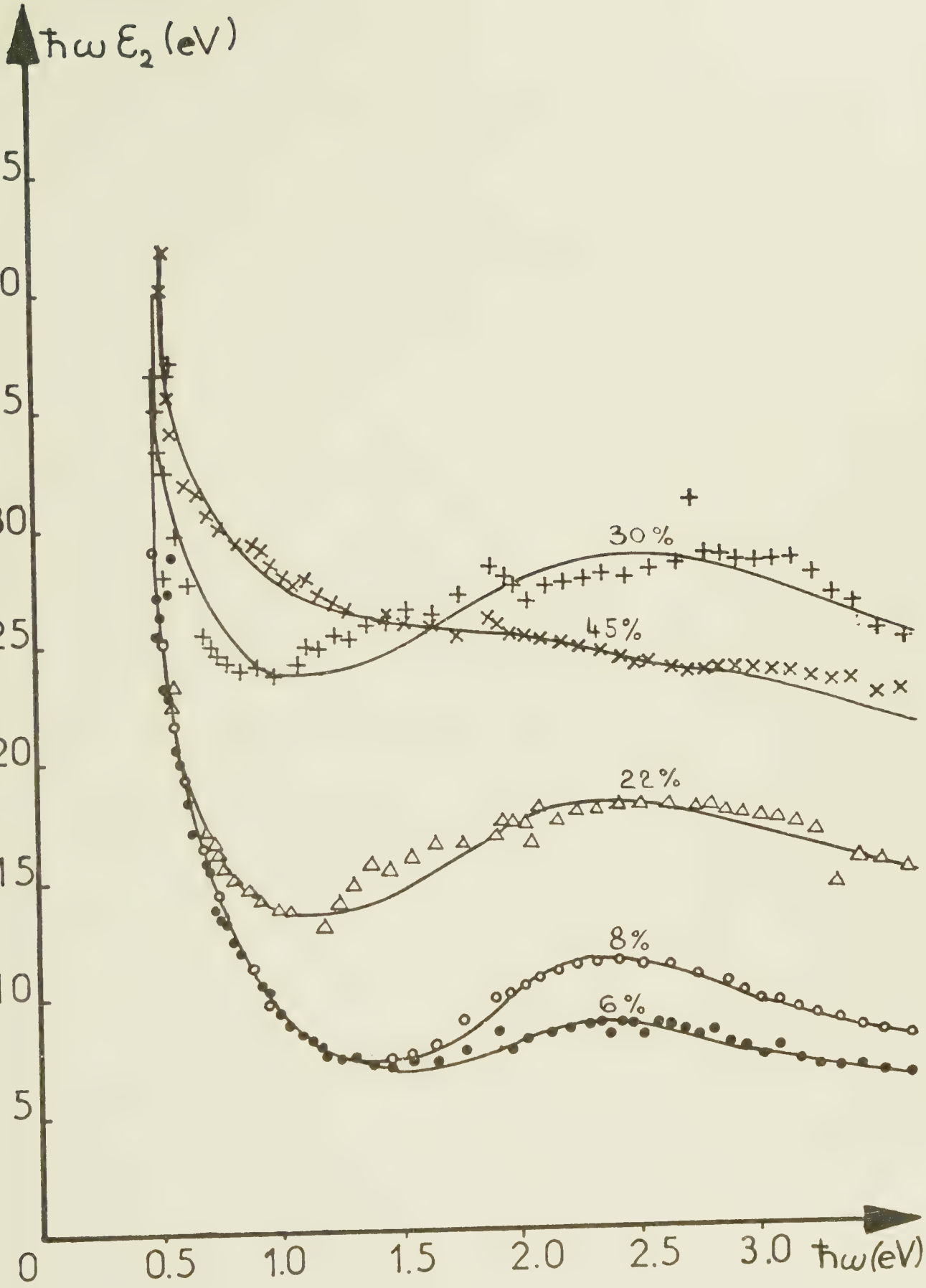


Figure 21

Variations de $\hbar\omega\varepsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces d'alliage AgPd (en paramètre la concentration atomique en Pd) Le trait continu représente l'ajustement avec le modèleN.L.V.

{1971} confirment cette interprétation, précisant même que pour des concentrations élevées en Pd ($\sim 60\%$), la bande d de Ag se réduit à une sous-bande étroite et dénuée de toute structure, environ 5.5 eV et au-dessous du niveau de Fermi. Stocks et al. {1973} ont rendu compte d'une manière satisfaisante de ces résultats dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent.

2.3.2.3. Oscillations de plasma

Des indications intéressantes sur la présence d'oscillations collectives du plasma des électrons de conduction sont fournies par la fonction perte d'énergie optique

$$Im\left(1/\tilde{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

qui passe par un maximum à la fréquence de plasma. Un pic dans $Im(1/\tilde{\varepsilon})$ à la fréquence Ω_p correspond à des oscillations de plasma si les deux conditions suivantes sont réunies:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\Omega_p) = 0 \\ \varepsilon_2(\Omega_p) \ll 1 \end{cases} \quad \text{ou encore} \quad \tilde{\varepsilon} = 0$$

La première condition correspond à la définition de la fréquence de plasma d'un gaz d'électrons libres. La seconde condition montre que pour que les oscillations de plasma ne soient pas trop amorties, la partie imaginaire de la constante diélectrique doit être très faible.

Dans le cas de la matrice Ag pure, on observe effectivement dans Im $(1/\tilde{\varepsilon})$ (fig.22) un pic de résonance aigu à l'énergie $\hbar\Omega_p = 3.77 \pm 0.01$ eV, cette valeur correspondant exactement à l'annulation de $\varepsilon_1(\omega)$.

Si seuls les électrons libres de l'argent intervenaient, la fréquence Ω_p du plasmon devrait être identique à la fréquence de plasma ω_p introduite dans les formules de Drude:

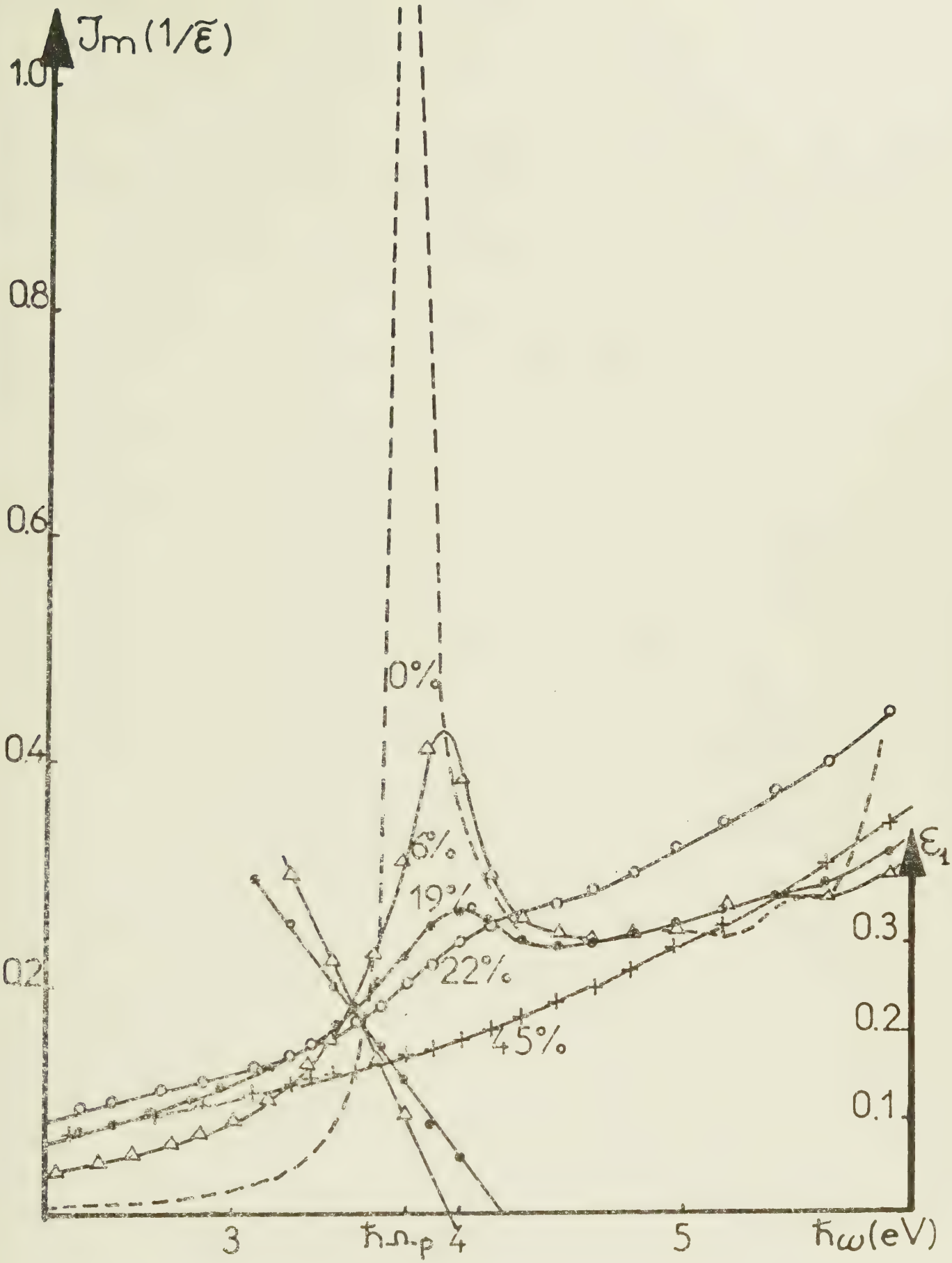
$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^*}$$

or, pour la couche considérée, $\hbar\omega_p = 9.31$ eV.

La différence considérable entre ω_p et Ω_p s'explique par le fait que la résonance de plasma dans Ag n'est pas due uniquement aux électrons de conduction, mais est, en fait, une résonance hybride (Ehrenreich et Philipp {1962}) d'électrons de la bande d. Les transitions entre haut de la bande d et niveau de Fermi commencent effectivement vers 3.86 eV et font augmenter ε_1 rapidement. ε_1 passe donc par 0 pour une énergie $\hbar\Omega_p$ bien inférieure à $\hbar\omega_p$ qu'on attendrait si seuls les électrons de conduction entraient en jeu. ε_1 doit en effet s'écrire:

$$(24) \qquad \varepsilon_1(\omega) = P + \varepsilon_{1\,ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

où P est lié à la polarisation des coeurs $4\pi\alpha_0$ par $P = 1+4\pi\alpha_0$, $\varepsilon_{1\,ib}(\omega)$ la contribution due aux électrons de conduction (dans le cas $\omega\tau \gg 1$).



Fonction perte d'énergie caractéristique optique en fonction de l'énergie pour des alliages AgPd en couches minces (en paramètre la concentration atomique en Pd).

Figure 22

Le terme $\varepsilon_{1ib}(\omega)$ peut être calculé à partir de la contribution interbande à la partie imaginaire de la constante diélectrique, $\varepsilon_{2ib}(\omega)$, par une transformation de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_{1ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_1}^{\infty} \frac{\omega' . \varepsilon_{2ib}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

où ω_1 est le seuil des transitions interbandes.

La condition d'existence du plasmon $\varepsilon_1(\Omega_p) = 0$ donne:

$$\Omega_p = \frac{\omega_p}{\left[P + \varepsilon_{1ib}(\Omega_p)\right]^{1/2}}$$

On pourrait calculer de façon exacte la valeur de $\varepsilon_{1ib}(\Omega_p)$ connaissant $\varepsilon_{2ib}(\omega)$, mais on peut en donner immédiatement une limite inférieure. En effet, par ajustement des valeurs expérimentales de $\varepsilon_1(\omega)$ dans l'infra-rouge (pour $\omega << \omega_1$) d'après la formule (24), on détermine une valeur ε_{1ibm}, pratiquement indépendante de la fréquence et égale à:

$$\varepsilon_{1ibm}(\omega \to 0) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_1}^{\infty} \frac{\omega' . \varepsilon_{2ib}(\omega')}{\omega'^2} d\omega'$$

Ω_p étant voisin de ω_1 et plus petit,

$$\varepsilon_{1ib}(\Omega_p) > \varepsilon_{1ibm}$$

d'où: $\Omega_p < \Omega_{pM}$ où $\Omega_{pM} = \dfrac{\omega_p}{\sqrt{P + \varepsilon_{1ibm}}}$

Reprenons l'exemple de la couche d'Ag cité plus haut:

$\hbar\Omega_p = 3.77$ eV
$\hbar\omega_p = 9.31$ eV
$P + \varepsilon_{1ibm} = 4.41$

d'où $\hbar\Omega_p < 4.43$ eV

Compte tenu de ces remarques, voyons maintenant comment varie la fonction perte d'énergie optique dans le cas des alliages AgPd. A faible concentration on observe un net déplacement vers les hautes énergies du pic observé dans Ag pur, accompagné d'un fort amortissement et d'un élargissement imputables à l'augmentation de ε_2.

Au-delà de 20% at en Pd, le pic disparaît: les oscillations de plasma sont presque totalement amorties. Les maxima peu prononcés que présente $\mathrm{Im}(1/\tilde{\varepsilon})$ correspondent à l'existence de transitions interbandes du Pd. Comme nous l'avons vu plus haut, ce domaine de concentration correspond à l'apparition progressive de la bande d caractéristique de Pd.

Un déplacement vers les fortes énergies est également constaté quand on calcule $\Omega_{pM} = \dfrac{\omega_p}{\sqrt{P + \varepsilon_{1ibm}}}$. Voici les résultats pour une couche de 6% at en Pd:

	$\hbar\omega_p$ eV	$P + \varepsilon_{1ibm}$	$\hbar\Omega_{pM}$ eV	$\hbar\Omega_p$ eV
Ag	9.31	4.41	4.43	3.77
$AgPd_{6\%}$	8.71	2.97	5.05	3.92

Nous constatons toujours que $\Omega_p < \Omega_{pM}$

de plus $\Omega_{pM}(6\%) > \Omega_{pM}(0\%)$

Une explication théorique de ce phénomène est assez difficile dans la mesure où deux facteurs interviennent sans doute en sens opposés: d'une part la fréquence de plasma ω_p qui diminue avec l'alliage; d'autre part l'addition d'un terme $\delta\varepsilon_{lib}$ à ε_{lib} dû à la contribution du niveau lié virtuel à ε_1, terme qui, dans les conditions où nous nous trouvons, doit être négatif.

Si nous estimons ce terme supplémentaire par une transformation de Kramers-Kronig de $\delta\varepsilon_2^{nlv}(\omega)$, qui correspond à la contribution additionnelle à ε_2 due au niveau lié virtuel, prenant place essentiellement à $\omega < \Omega_p$.

$$\delta\varepsilon_{1\,ib}(\Omega_p) = \frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega'\,\delta\varepsilon_2^{nlv}(\omega')}{\omega'^2 - \Omega_p^2}\,d\omega'$$

Nous voyons que, dans le domaine $-\infty < \omega' < \Omega_p$, l'intégrale est négative. Or ce domaine correspond aux valeurs maximales de $\delta\varepsilon_{2ib}$ qui pour $\omega' \to \infty$ tend vers 0. L'intégrale totale doit donc être négative. On constate expérimentalement que ces variations concurrentes de ω_p et $\delta\varepsilon_{lib}(\Omega_p)$ conduisent à une augmentation de Ω_p.

Je n'ai pas présenté les courbes $\mathrm{Im}(1/\tilde{\varepsilon})$ pour AuPd

et CuPd, dans ces deux matrices les conditions d'existence d'un plasmon ne sont en effet pas réunies. $\varepsilon_1(\Omega_p) = 0$ se trouve satisfait pour une énergie supérieure au début des transitions interbandes, par conséquent $\varepsilon_2(\Omega_p)$ est alors supérieur à 1 et le plasmon serait totalement étalé et amorti. Les maxima que l'on observe dans ces deux cas dans $Im(1/\tilde{\varepsilon})$ ne traduisent en fait que les transitions interbandes et n'ont rien à voir avec un plasmon.

Une partie des résultats concernant AuPd et AgPd a déjà été publiée (Lafait {1974})

2.3.3. Alliages CuPd

2.3.3.1. Structure cristallographique

Comme je l'ai rappelé à plusieurs reprises, le cas de CuPd est un peu différent des deux autres alliages. Si l'on examine le diagramme de phase (fig.23), on observe en effet qu'à la température ambiante on peut obtenir, suivant la concentration, trois types de phases ordonnées:

- entre environ 8% et 18% at Pd la phase ordonnée α' cubique face centrée, de paramètre cristallin moyen a = 3.66 kX, correspondant vraisemblablement à la composition Cu_3Pd;
- entre environ 18% et 27% at Pd la phase ordonnée α'' à structure tétragonale, de paramètre moyen a = 3.71 Å et de rapport axial c/a = 0.986, dont la composition est assez discutée entre Cu_4Pd (Geisler et Newkirk {1954}) et Cu_3Pd (Schubert et al. {1955});

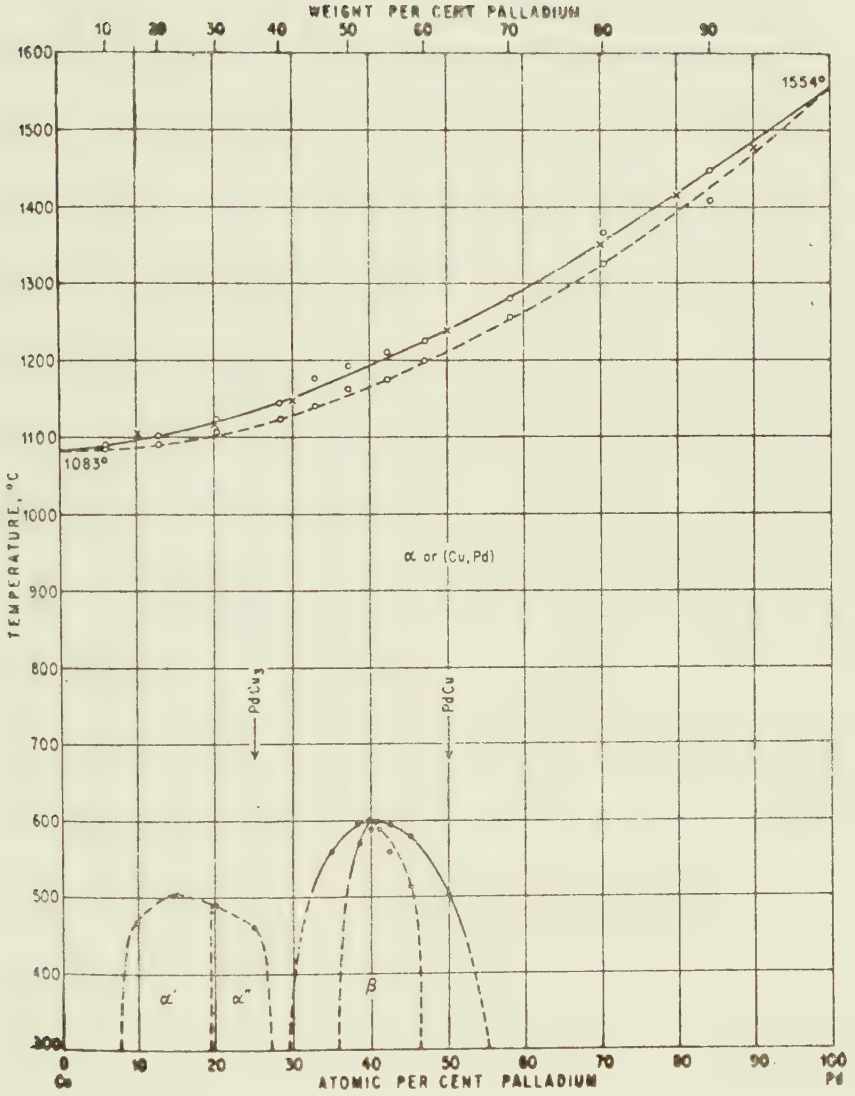
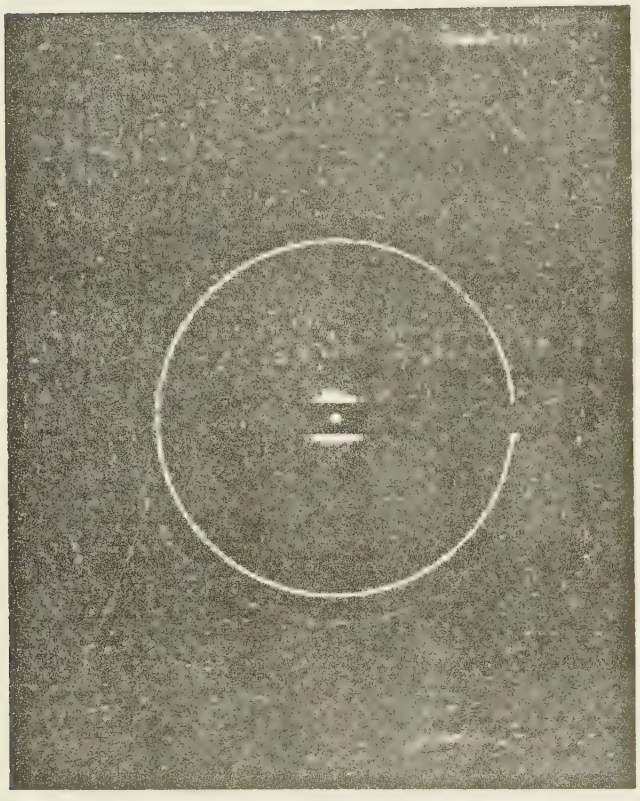


Diagramme de phase des alliages CuPd
(M.Hansen,Constitution of binary alloys,
McGraw-hill, new york, 1958, P.613)

Figure 23



Diffraction électronique

Figure 24

Couche mince CuPd, 4.3%at. en Pd,
épaisseur 238 Å

Densitogramme du cliché de
diffraction électronique.

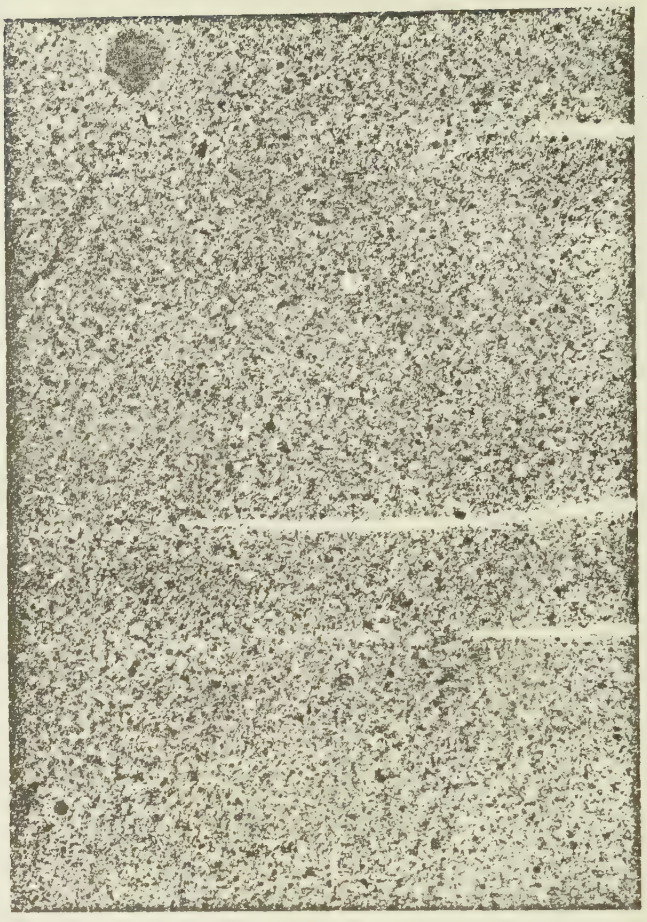
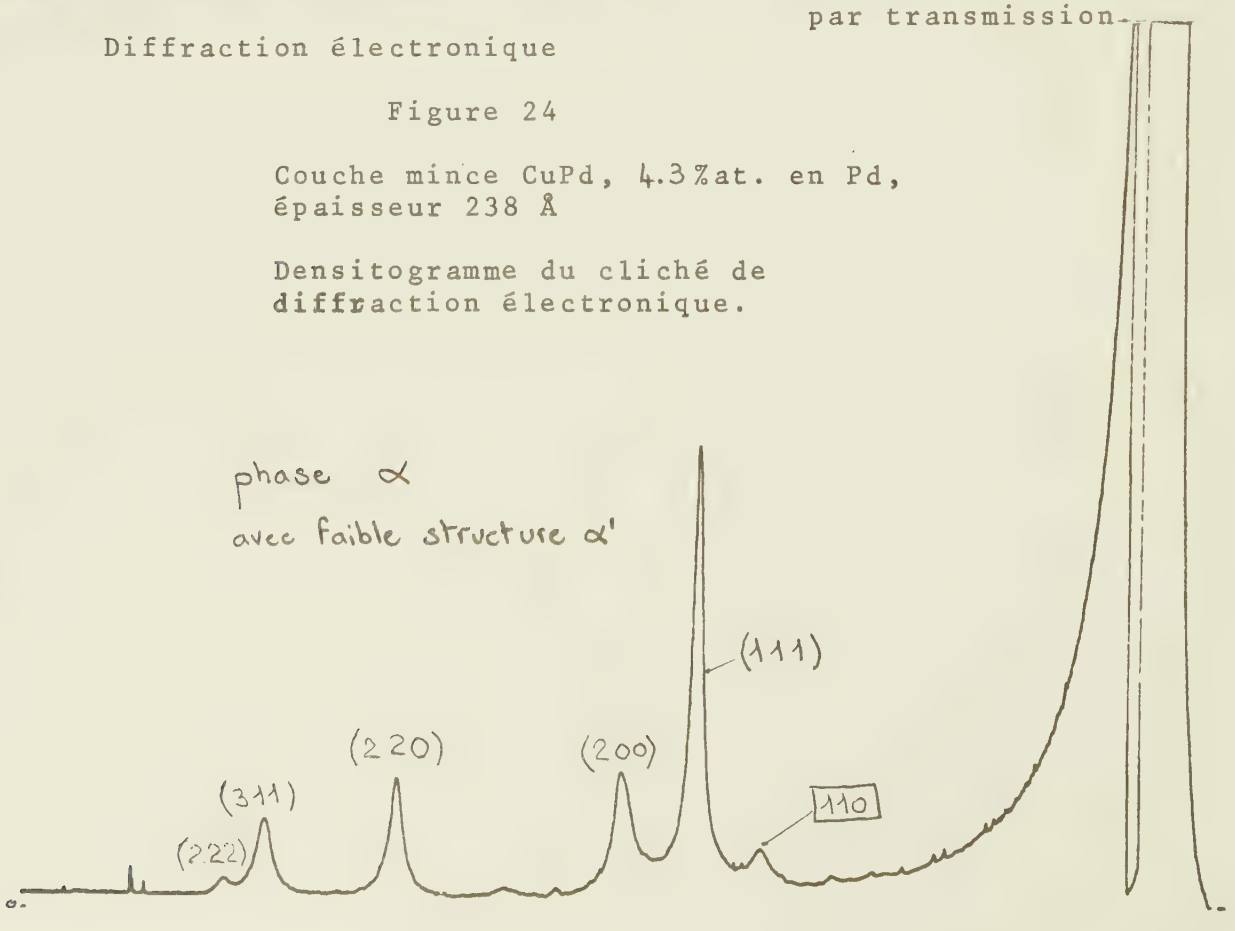


Figure 25
Microscopie électronique
par transmission.



- entre 36% et 46% at Pd la phase ordonnée β, à structure cubique centrée, de paramètre moyen a = 2.96 kX, de composition CuPd, entourée entre environ 29 et 55% d'une zone à deux phases.

Les phases α' et α'' sont stables à basses températures jusqu'à environ 500°C et la phase β jusqu'à 600°C; au-delà de ces températures et dans les "trous" de concentration, on trouve la phase α désordonnée cubique face centrée.

Compte tenu de l'existence de ces phases ordonnées, j'ai opéré les études des couches de CuPd en deux temps. Dans un premier temps, la couche était déposée sur un support à température ambiante puis étudiée sans recuit: résistivité électrique, mesures optiques, microscopie électronique. La structure obtenue était dans la plupart des cas la structure désordonnée α à l'état métastable. Dans un deuxième temps, la couche était recuite, le recuit étant contrôlé en suivant la variation de la résistivité électrique, jusque vers 280°C, et à nouveau étudiée; la structure correspondait alors généralement à la phase ordonnée prévue par le diagramme de phases.

J'ai ainsi obtenu:

- jusqu'à 6.8% at Pd: des couches désordonnées phase α; les raies de diffraction qui apparaissent correspondent à la diffraction par les plans 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420 (fig.24);

- de 6.8% à 19.1% at Pd: la phase α' ordonnée cubique face centrée; apparaissent alors les raies de surstructure (110) et (100) (fig.26);
- à 26.2%, même après recuit: la phase désordonnée α ; nous sommes dans le "trou" du diagramme de phase (fig.28);
- à 39.3%: la phase ordonnée β cubique centée (fig.30), les raies de surstructure (211) et (310) apparaissant alors.

La taille des cristaux mesurée sur les photos prises en transmission au microscope électronique sont typiquement de:

100 Å pour les couches non recuites (fig.25)

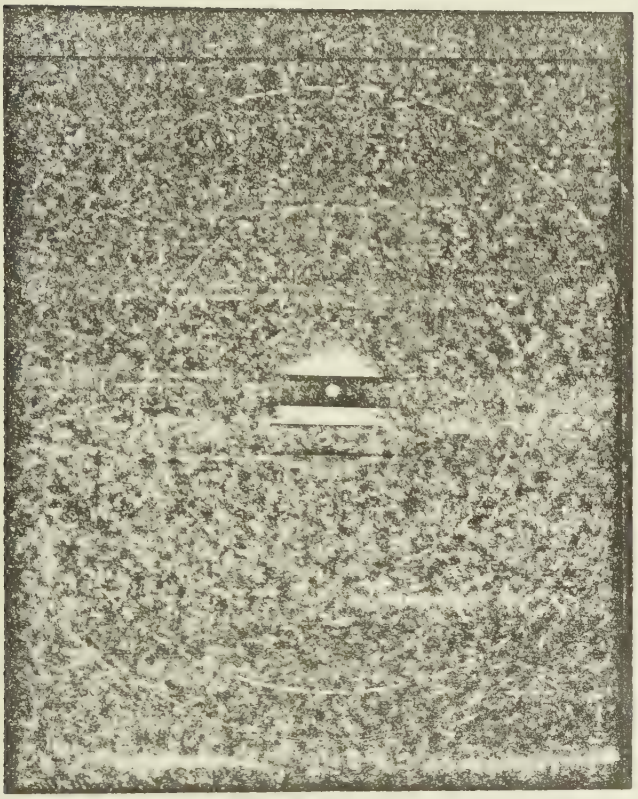
1000 à 3000 Å pour les couches recuites dans la phase α' (fig.27)

500 à 2000 Å pour les couches recuites dans la phase α (fig.29).

La couche recuite dans la phase β présente de magnifiques cristaux pouvant atteindre 1 μ (fig.31). L'apparition de la surstructure semble avoir favorisé la recristallisation.

2.3.3.2. Propriétés intrabandes

Si nous examinons maintenant dans les phases désordonnées la variation de $\hbar\omega\varepsilon_2$ en fonction de l'énergie dans le domaine intrabande, c'est-à-dire entre 0.5 et 2.2 eV, nous remarquons que comme pour AuPd et AgPd, les courbes

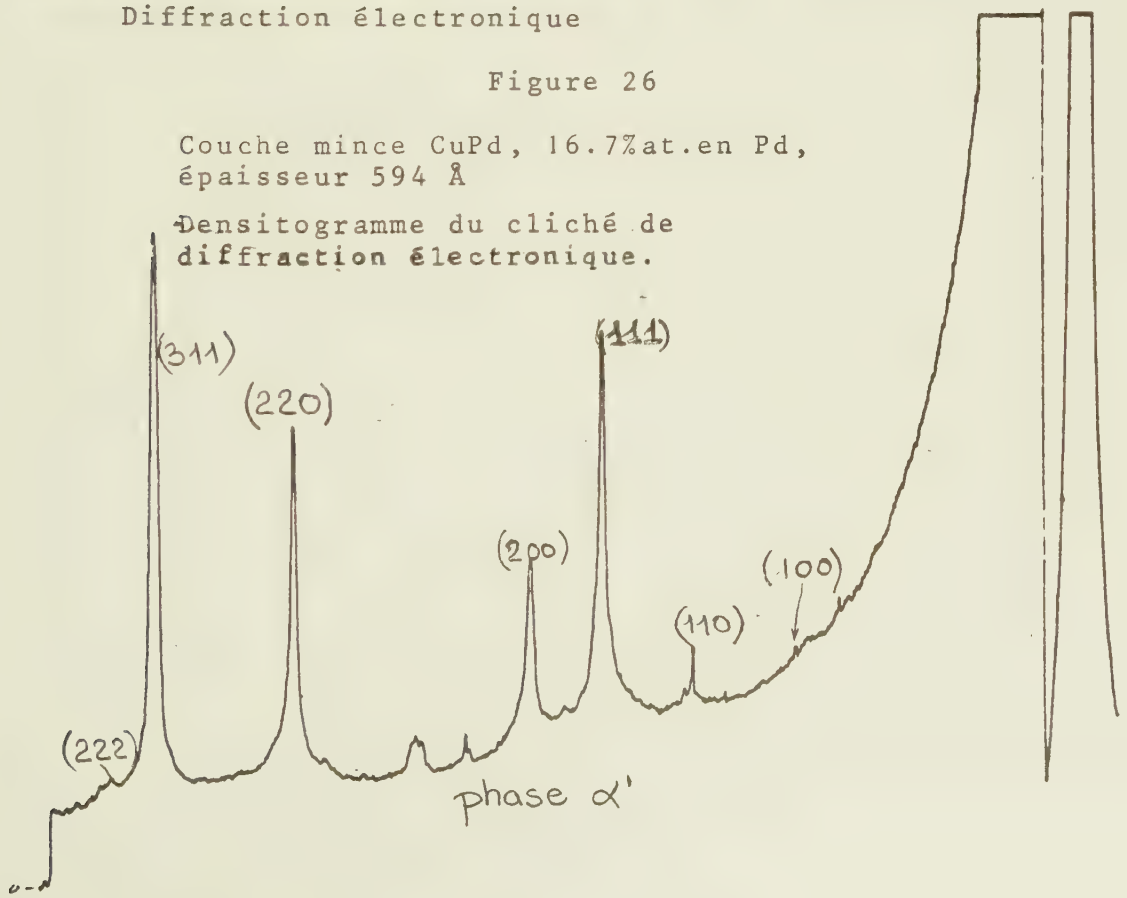


Diffraction électronique

Figure 26

Couche mince CuPd, 16.7%at.en Pd, épaisseur 594 Å

Densitogramme du cliché de diffraction électronique.



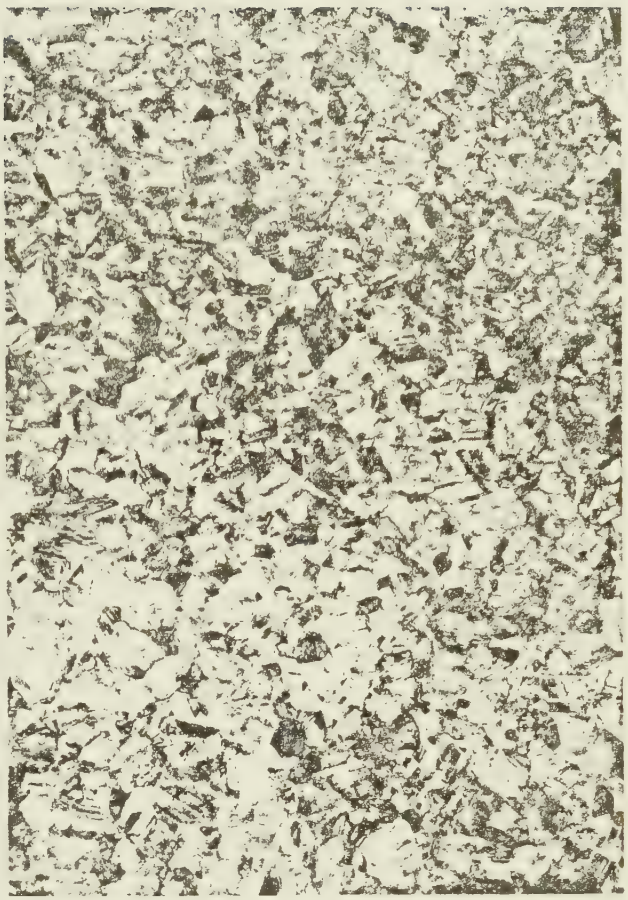
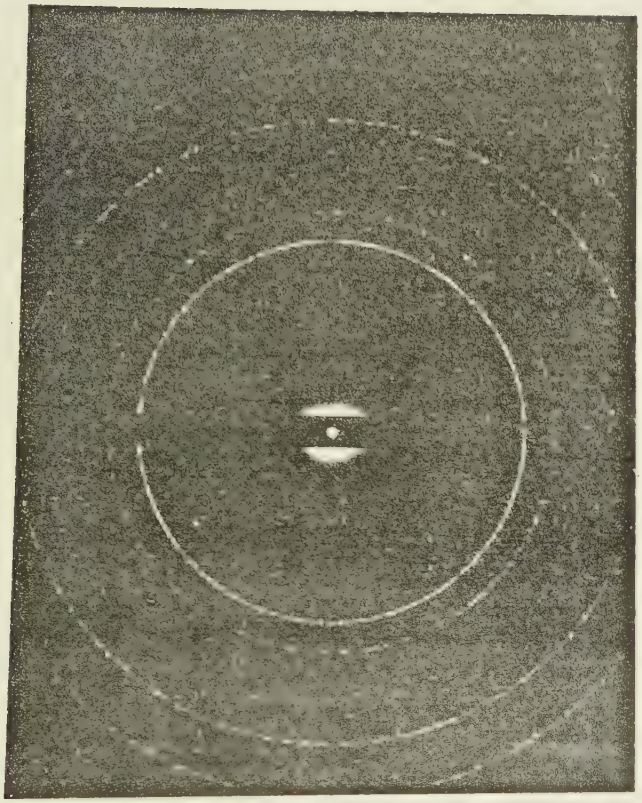


Figure 27

Microscopie électronique par transmission.



Diffraction électronique

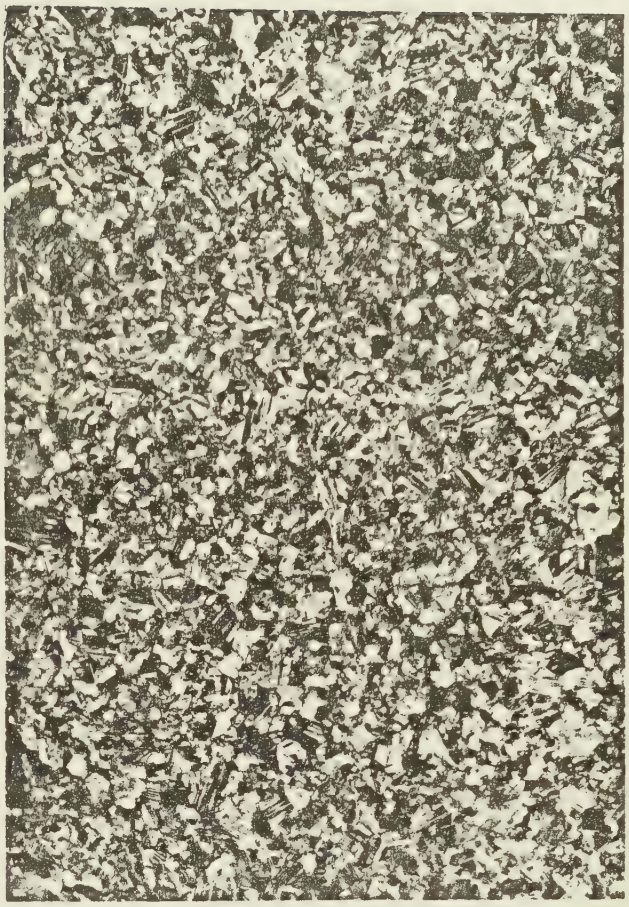
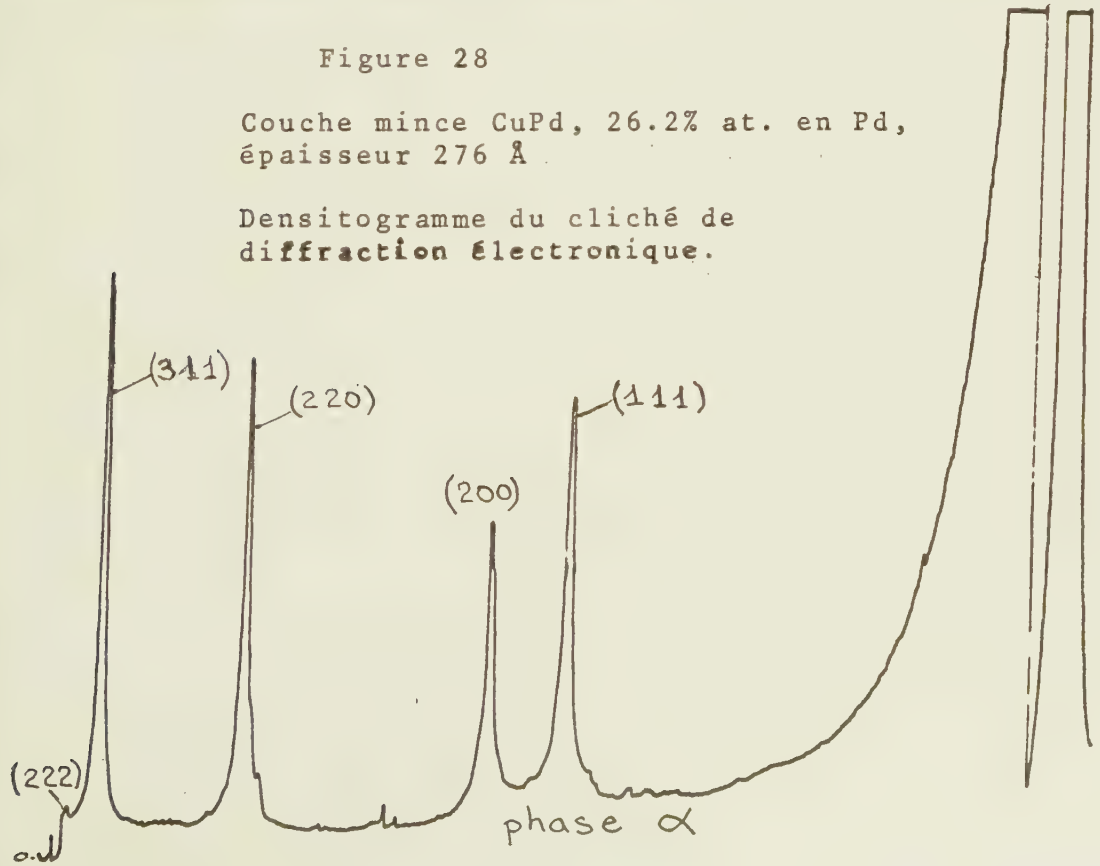


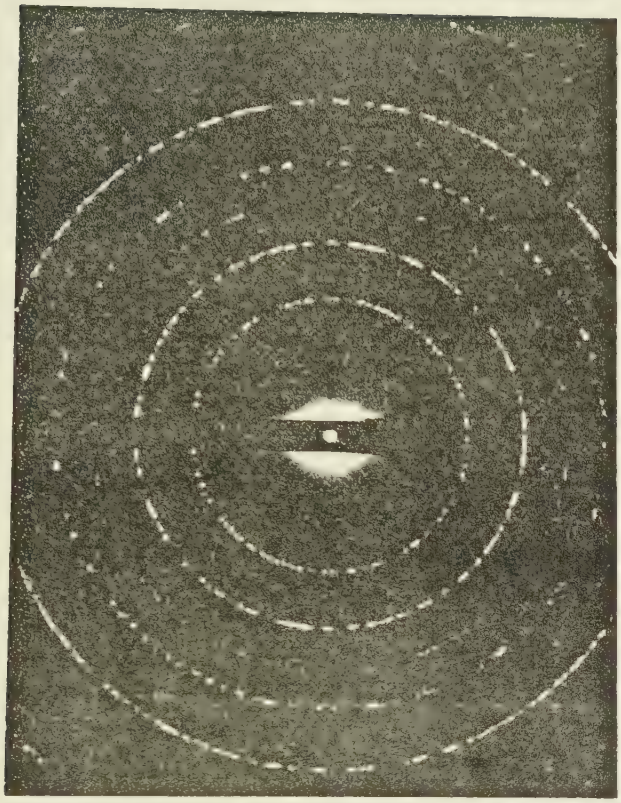
Figure 29
Microscopie électronique
par transmission

Figure 28

Couche mince CuPd, 26.2% at. en Pd,
épaisseur 276 Å

Densitogramme du cliché de
diffraction électronique.





Diffraction électronique

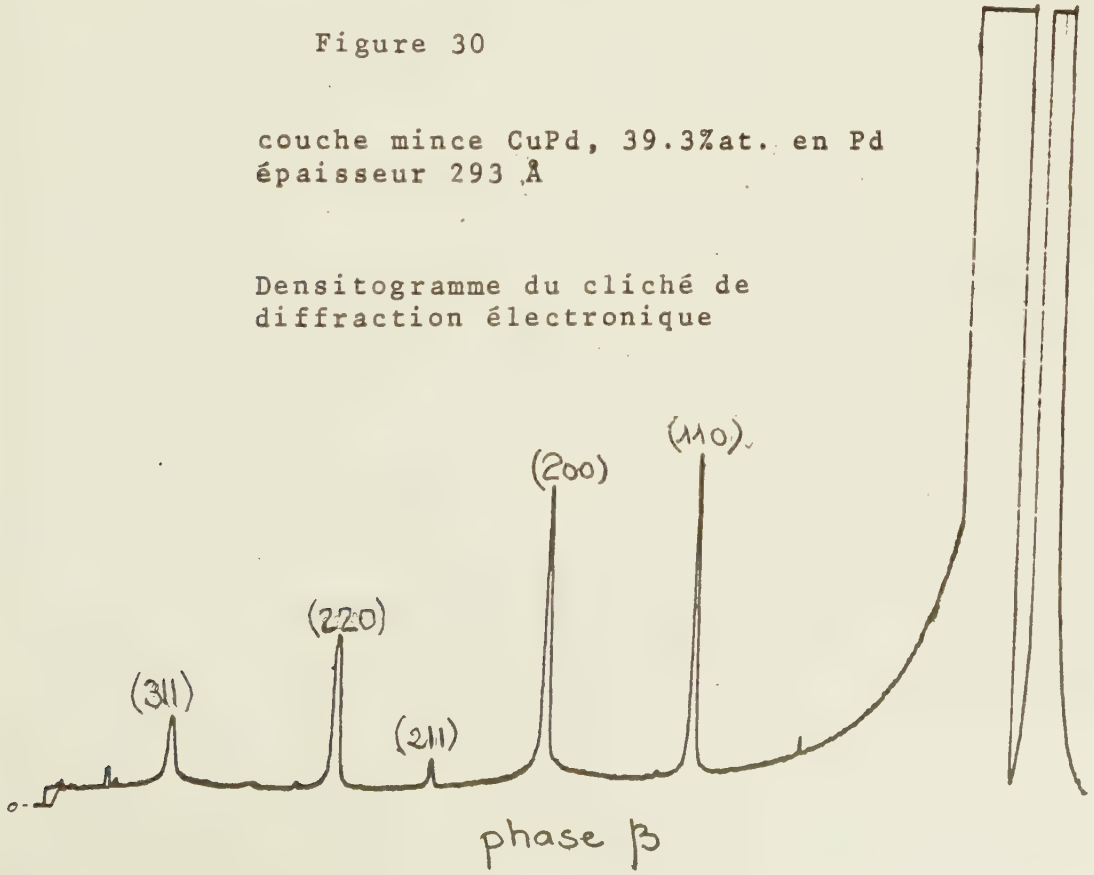
Figure 31

Microscopie électronique
par transmission

Figure 30

couche mince CuPd, 39.3%at. en Pd
épaisseur 293 Å

Densitogramme du cliché de
diffraction électronique



s'étagent en $\hbar\omega\varepsilon_2$ croissants en fonction de la concentration en Pd et que la contribution supplémentaire due au niveau lié virtuel va en augmentant. Il est impossible d'observer la symétrie de cette absorption supplémentaire, le bord d'absorption lié aux transitions interbandes de la matrice de cuivre venant se superposer à elle. C'est cette perturbation qui m'a obligé, dans l'application du modèle des niveaux liés virtuels à ces alliages, à ajuster, non pas $\hbar\omega\varepsilon_2$(alliage) d'après (1.3.3), mais la quantité $\hbar\omega\varepsilon_2$(alliage) - $\hbar\omega\varepsilon_2$(pur) avec :

$\varepsilon_2(pur) = \varepsilon_{2c}(pur) + \varepsilon_{2ib}(pur)$

$\varepsilon_2(alliage) = \varepsilon_{2c}(alliage) + \varepsilon_{2ib}^{nlv}(alliage) + \varepsilon_{2ib}(pur)$

d'où:

$\varepsilon_2(alliage) - \varepsilon_2(pur) = \varepsilon_{2c}(alliage) + \varepsilon_{2ib}^{nlv}(alliage) - \varepsilon_{2c}(pur)$

où:

$\varepsilon_{2c}(pur)$ est donné par la formule de Drude,

$\varepsilon_{2c}(alliage) + \varepsilon_{2ib}^{nlv}(alliage)$ correspond au $\varepsilon_2(alliage)$ calculé avec le modèle des niveaux liés virtuels.

Remarquons bien que ce type d'approximation n'inclut pas d'hypothèses nouvelles, hormis que $\varepsilon_{2ib}(alliage) = \varepsilon_{2ib}(pur)$ (ce qui est vérifié à faible concentration pour les autres alliages) par rapport à la formulation utilisée pour AuPd et AgPd. La référence à une matrice de Cu pur introduite dans le modèle des niveaux liés virtuels par l'intermédiaire de $1/\tau_p$ est simplement étendue ici à $\varepsilon_{2c}(pur)$ fonction de $1/\tau_p$ et aussi de $\omega_p(pur)$.

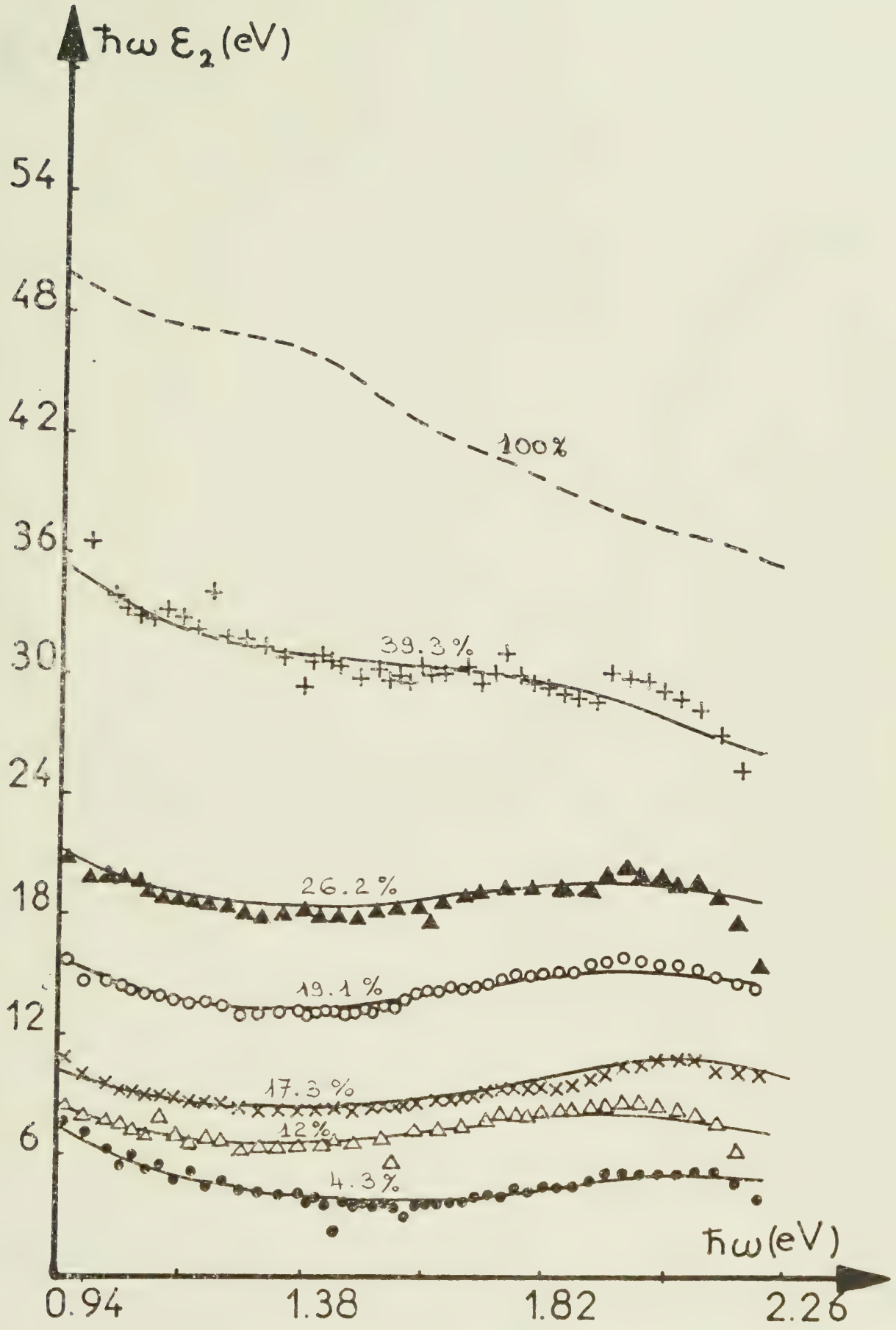
Ce type d'approximation n'oblige donc pas à reprendre

la démarche de Callender et Schnatterly qui les contraint à supposer $\omega_p(pur) = \omega_p(alliage)$ qui nous l'avons vu n'est pas vérifié, même à faible concentration.

Ces quelques hypothèses simples permettent d'obtenir un ajustement satisfaisant des paramètres du niveau lié virtuel, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 32, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de 20%, ce qui correspond bien aux limites précédemment observées dans AuPd et AgPd.

Il est remarquable (fig.33) que, dans le domaine intrabande, le passage, pour une même concentration (ici 6.1%), de la phase désordonnée α à la phase ordonnée α' ne modifie jamais la valeur de $\hbar\omega\varepsilon_2$ de plus de 10%.

Ces variations se reflètent dans l'évolution de la résistivité optique ρ_o déjà mentionnée, alors que la résistivité électrique correspondante varie dans des proportions plus importantes, de l'ordre de 30%. C'est cette constatation qui m'a permis d'expliquer les valeurs de $\rho_o/\rho_e < 1$ observées dans le cas des alliages CuPd (cf 3.2.5). Pour compléter la comparaison entre phases α et α' sur cette figure, constatons que les bords d'absorption de la matrice sont rigoureusement identiques pour la phase désordonnée et la phase ordonnée.

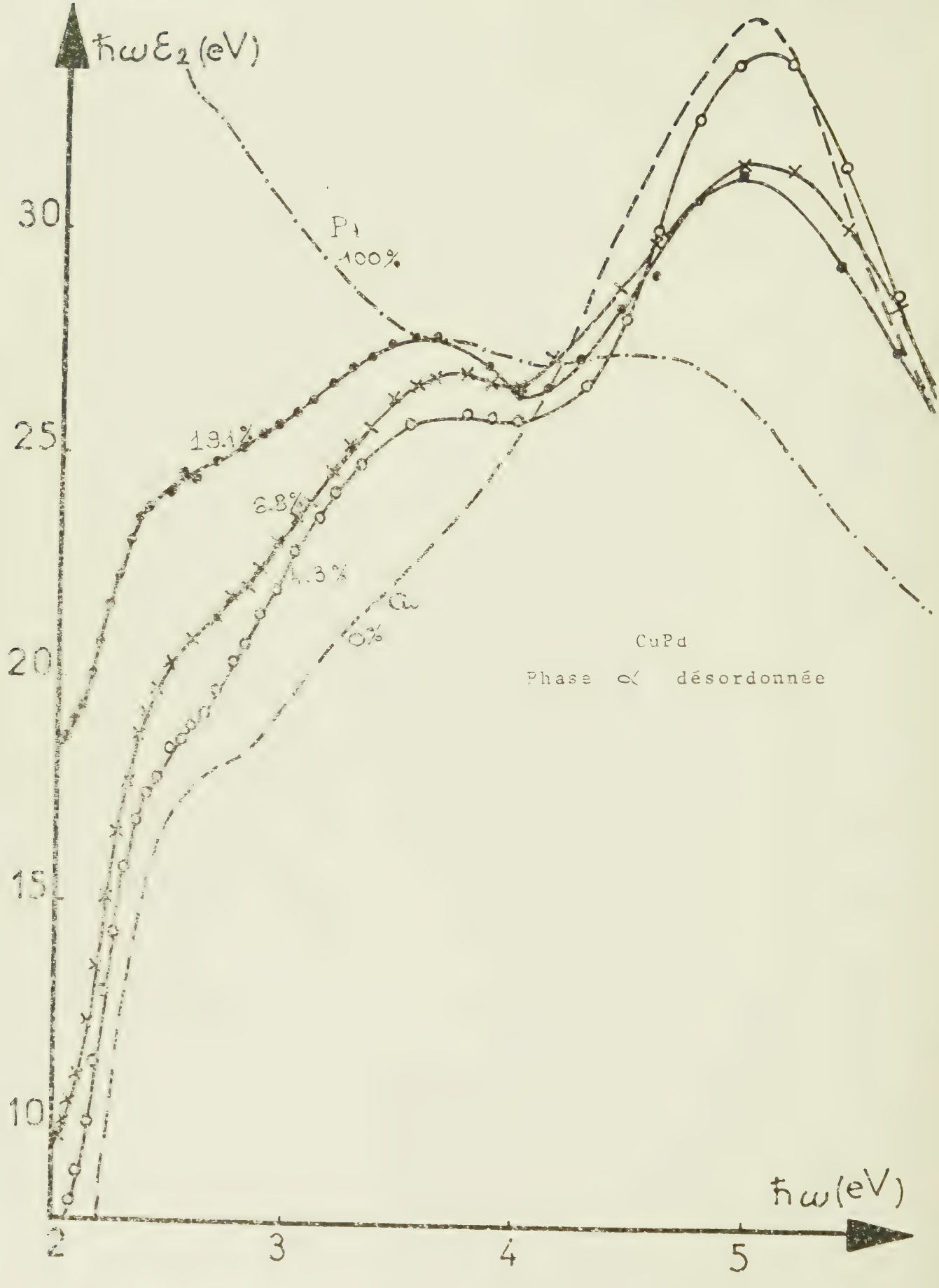


Variations de $\hbar\omega\,\varepsilon_2$ (alliage) $-$ $\hbar\omega\,\varepsilon_2$ (matrice) pour des couches minces d'alliage CuPd (en paramètre la concentration atomique en Pd, en trait continu l'ajustement avec le modèle des NLV).

Figure 32

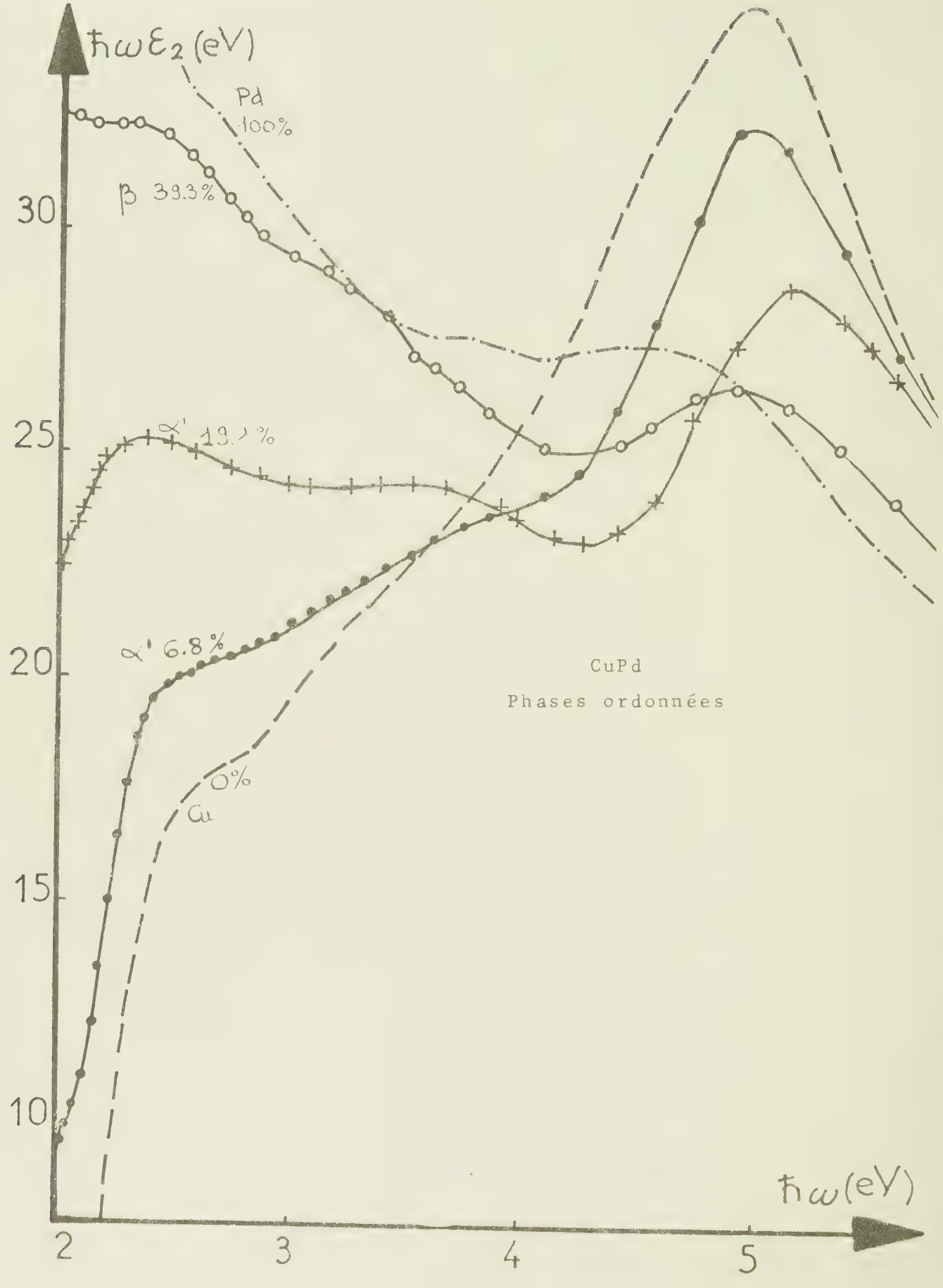
Variation de $\hbar\omega\varepsilon_2$ avec l'énergie pour une couche mince (395 Å) d'alliage CuPd à 6.1% at. en Pd:
• avant recuit (phase α)
× après recuit (phase α')

Figure 33



Variation de $\hbar\omega\varepsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces CuPd (en paramètre la concentration atomique en Pd).

Figure 54



Variation de $\hbar\omega\varepsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces d'alliage CuPd en phase ordonnée (en paramètre la concentration atomique en Pd).

Figure 35 a

2.3.3.3. Propriétés interbandes

Examinons maintenant le domaine des transitions interbandes sur les courbes $\hbar\omega\varepsilon_2(\hbar\omega)$

Sur la figure 34 sont représentés les résultats pour la phase désordonnée α pour les concentrations 4.3, 6.8 et 19.1% at Pd, ainsi que pour Cu pur et Pd pur. Sur la figure 35 a sont représentés les résultats pour la phase α' pour 6.8% et 19.1% at Pd, et pour la phase β pour 39.3% at Pd, ainsi que pour Cu pur et Pd pur.

Rappelons d'abord les états électroniques mis en jeu dans les transitions interbandes observées optiquement dans Cu pur, en suivant le diagramme des bandes d'énergie de Segall {1962}, et observons leur évolution dans l'alliage. (Figure 35 b)

Le bord d'absorption observé vers 2.1 eV caractérise les transitions entre le haut de la bande d et le niveau de Fermi au voisinage de L. Il s'agit là d'une contribution d'un grand domaine de la zone de Brillouin, qui est donc parfaitement mis en évidence par nos méthodes optiques. Quelles que soient la phase et la concentration, la position de ce bord d'absorption est fixe. La valeur maximale de $\hbar\omega\varepsilon_2$ en haut du bord d'absorption suit les variations de la concentration en Pd, indépendemment de la phase observée.

Une faible structure centrée sur 3.9 eV caractérise des transitions du type $X5 \rightarrow X4'$ au niveau d'un point critique. Comme pour toutes les transitions au niveau d'un point critique, cette structure est difficile à observer sur les spectres optiques statiques. Elle est de plus noyée dans le "deuxième bord d'absorption" survenant à 4 eV, caractéristique de transitions entre bandes de conduction du type $L_2' \rightarrow L_1$.

Enfin, un pic très important vers 5 eV caractérise les transitions entre bas de la bande d et niveau de Fermi au voisinage de L. Concernant un large domaine de la zone de Brillouin il est lui aussi nettement mis en évidence optiquement. Il demeure également très marqué dans tous les alliages, se déplacent légèrement de 0.1 eV vers les hautes énergies. Son intensité décroît lorsque la concentration en Pd augmente.

D'une manière générale, les alliages désordonnés présentent une absorption due aux transitions interbandes analogues à celle de la matrice pure: plus forte jusqu'à environ 4-4.2 eV, plus faible après. Par contre, il apparaît vers 3.6-3.7 eV une bosse supplémentaire dans $\hbar\omega\varepsilon_2$, qui se retrouve à toutes les concentrations et qu'il me semble difficile de caractériser. Cette bosse n'apparaît pas (ou très faiblement dans l'un des alliages) dans les phases ordonnées α' et β, qui présentent par ailleurs une absorption plus faible. La phase β à 39.3% présente un comportement très voisin de celui du Pd pur, hormis la petite bosse à 5 eV

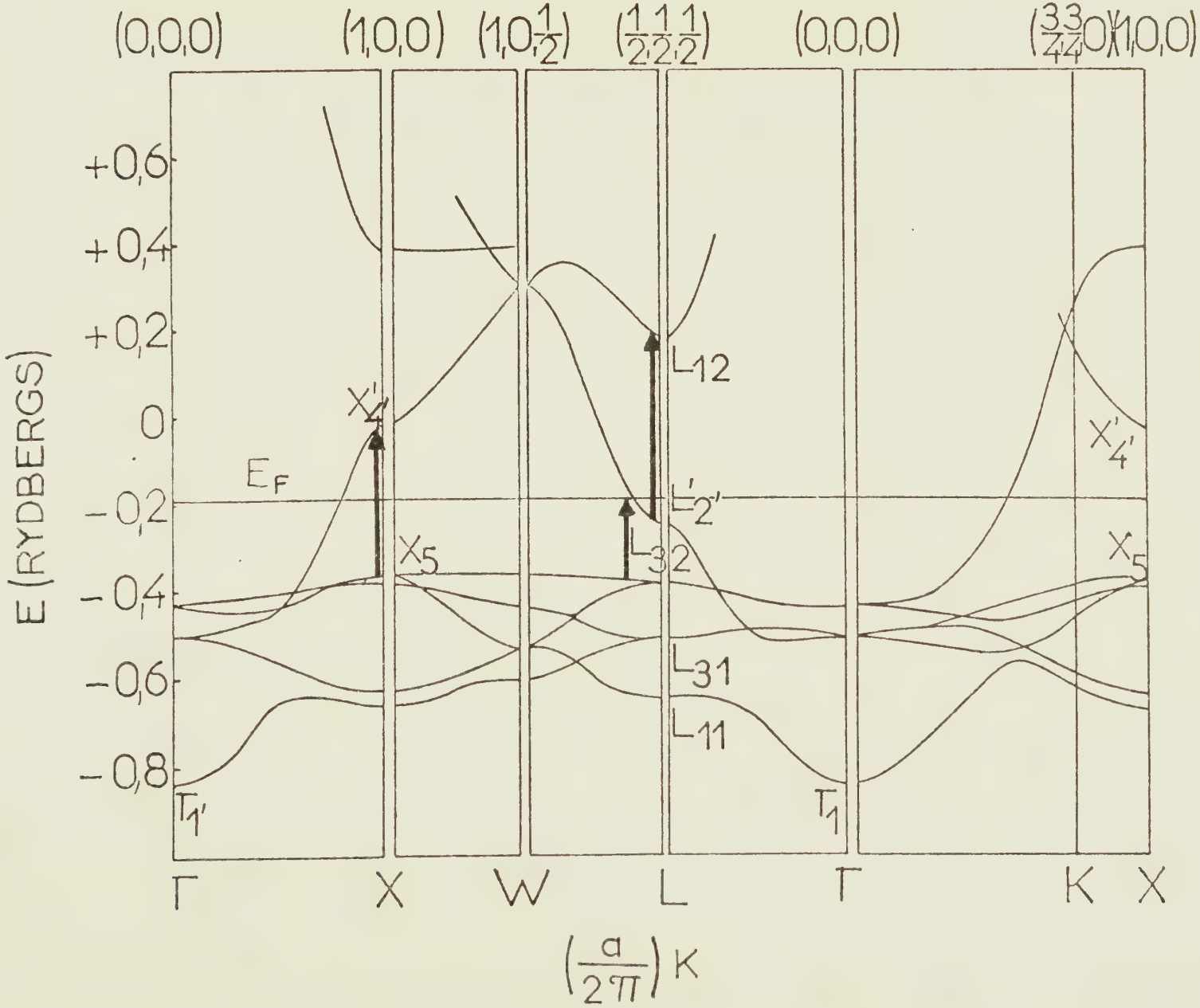


Diagramme de bandes de Cu d'après Segall (1962)

Figure 35 b

caractéristique des transitions entre bas de la bande d de Cu et niveau de Fermi.

Ces résultats sur l'effet d'un ordre de composition dans CuPd peuvent être comparés à ceux obtenus dans le cas CuAu étudié au laboratoire (Rivory {1975}). L'ordre entraîne alors l'apparition (et non la disparition comme dans notre cas) d'une nouvelle structure dans l'absorption optique, attribuée au fait que, la maille grandissant, de nouvelles limites de zone sont crées, ce qui conduit à l'ouverture de nouveaux gaps rendant possibles d'autres transitions.

2.3.4. Alliages argent - terre rare

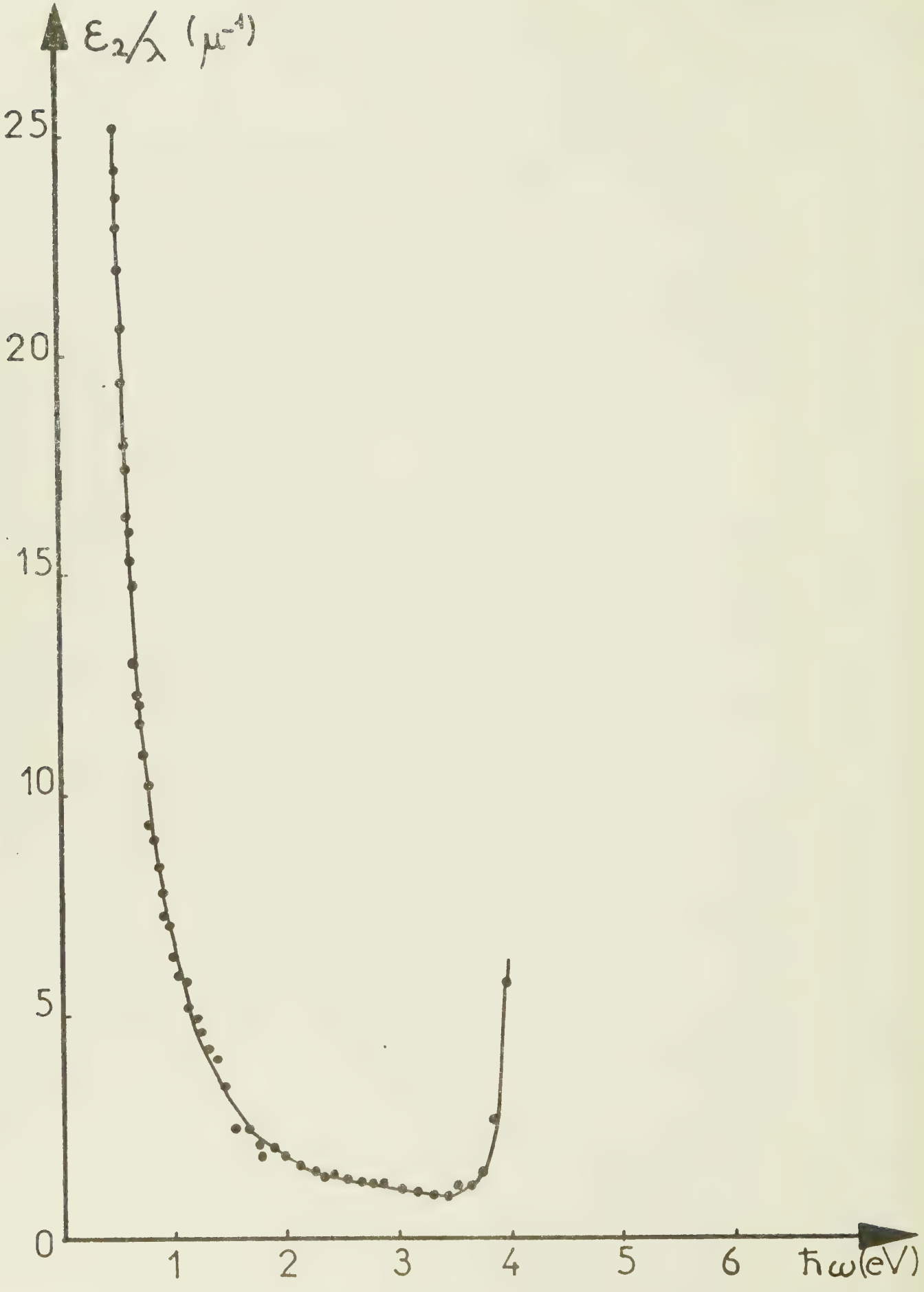
Le cas des alliages entre métaux nobles et terres rares semblait intéressant dans la mesure où l'interprétation de leur structure électronique pouvait relever du modèle des niveaux liés virtuels, les terres rares, comme les métaux de transition, présentant des bandes étroites incomplètes, et aussi dans la mesure où aucune étude optique n'avait été entreprise sur ces matériaux.

Friedel {1962} présumait que le modèle des orbitales atomiques localisées, avec peut-être élargissement en états liés virtuels, pouvait s'appliquer aux couches f des terres rares. Se basant sur des mesures de susceptibilité magnétique

dans les alliages métaux nobles - terres rares, Williams et Hirst {1969} avançaient l'hypothèse de l'existence d'un niveau lié virtuel dû aux électrons 5d provoquant une perturbation du champ cristallin. Bekker {1972}, s'appuyant sur des mesures du pouvoir thermoélectrique dans les alliages argent - terres rares, concluait également à une grande probabilité d'existence d'un état lié virtuel 5d, situé au-dessus du niveau de Fermi.

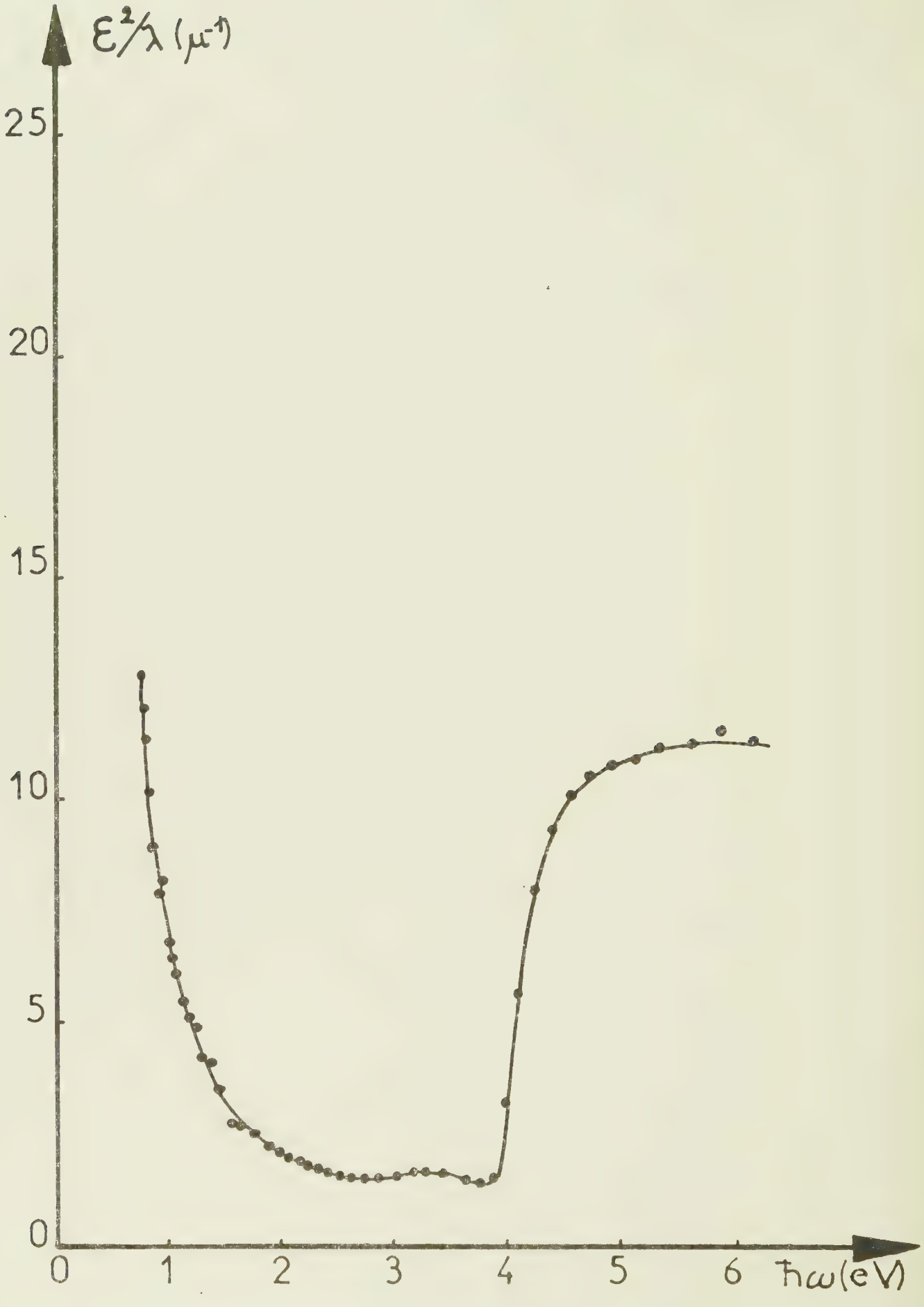
Le moyen le plus sûr de vérifier l'existence de ce niveau lié virtuel était certainement les mesures optiques, qui explorent un large domaine énergétique, de part et d'autre du niveau de Fermi. C'est ce que j'ai entrepris. Malheureusement, les terres rares ne fournissent pas des solutions solides en toute concentration dans les métaux nobles. La limite de solubilité augmente avec le numéro atomique pour atteindre, pour les terres rares les plus lourdes, 3 à 4% at (Bijvoet et al. {1966}. Or les propriétés optiques ne sont guère sensibles aux très faibles concentrations. Il m'était d'autre part impossible d'utiliser la même technique que pour les alliages avec les métaux de transition, car les terres rares, très réactives, demandent une technologie très particulière.

Le Dr. Bekker nous a alors fourni des échantillons AgTm à 3% at Tm et AgLu à 2.7% at Lu sous forme de fil et j'ai pu préparer des couches minces de, respectivement, 578 et 239 Å d'épaisseur par évaporation de ces alliages à partir



Variation de ε_2/λ avec l'énergie pour une couche mince AgLu de239 Å d'épaisseur.

Figure 36



Variation de ε_2/λ avec l'énergie pour une couche mince AgTm d'épaisseur 578 Å.

Figure 37

d'un creuset chauffé par effet Joule, la forme des échantillons massifs, dont nous partions, interdisant l'évaporation flash.

L'évaporation par effet Joule privilégiant le matériau le plus volatile, j'ai obtenu des couches d'alliage de concentration très inférieure à 1%. Après recuit et mesures optiques, j'observe sur ε_2/λ :

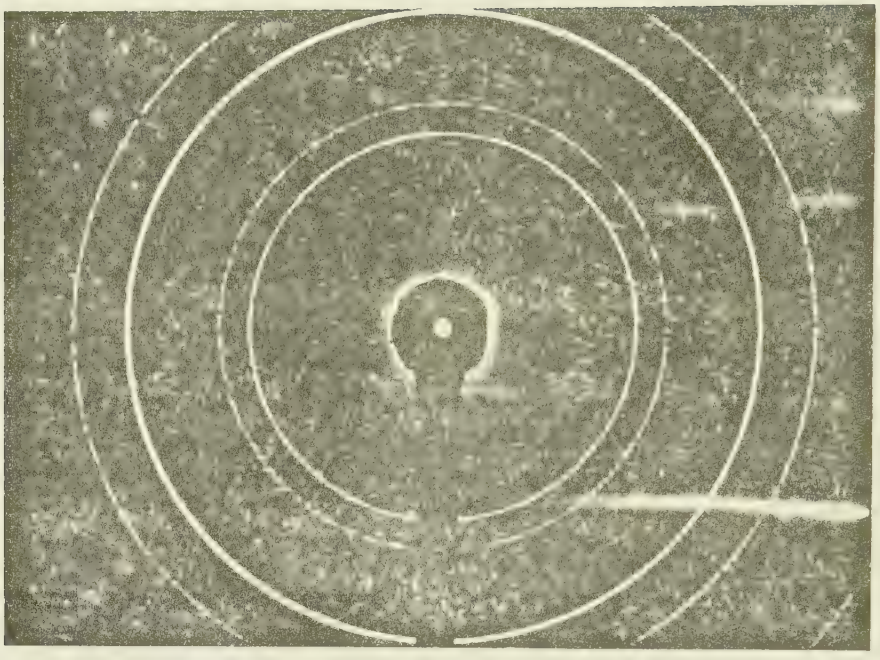
- dans AgLu (fig.36), à basse énergie, le comportement d'une couche Ag pur d'assez mauvaise qualité, comme en témoignent les bosses caractéristiques vers 1.6 eV (Dujardin et Thèye {1970}, ainsi qu'une légère absorption anormale non symétrique entre 2.4 et 3.2 eV;
- dans AgTm (fig.37), le même comportement à basse énergie avec une bosse vers 1.6 eV; ainsi qu'une absorption anormale nette et approximativement symétrique centrée sur 3.3 eV.

Dans le cas de AgTm, l'absorption à 3.3 eV ne saurait en aucun cas être due à des défauts de structure de la couche, de par sa position en énergie. Elle ne peut non plus être associée à l'excitation des plasmons de surface dans Ag. Ceci m'amène à conclure à la manifestation d'un état lié virtuel. La formulation du modèle pour NLV à caractère d utilisé pour AgPd, AuPd, et CuPd ne m'a malheureusement pas permis d'ajuster cette absorption anormale.

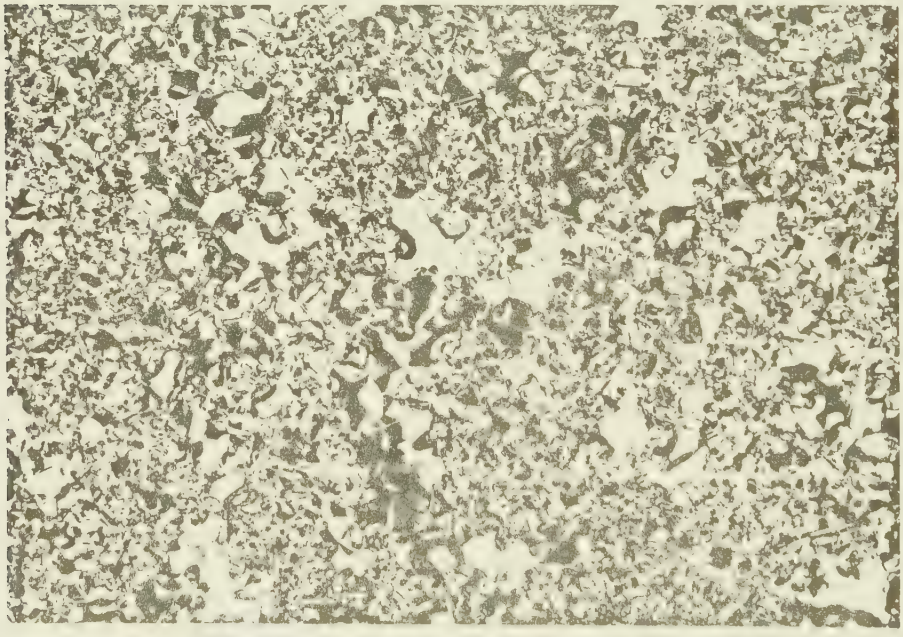
Il faut cependant constater que: la concentration

n'avait pas pu être déterminée; l'absorption supplémentaire étant faible, l'influence des défauts de la matrice Ag prenait relativement beaucoup d'importance et pouvait rendre l'ajustement impossible.

Faute de matériau de base, je n'ai pas pu compléter ces résultats. Ces expériences seront reprises plus tard dans de meilleures conditions. Je peux cependant conclure, au moins dans le cas AgTm, à la preuve qualitative de l'existence d'un état lié virtuel dans cet alliage. Il semble beaucoup plus difficile de conclure quant à la nature d ou f de cet état. Les résultats obtenus me conduiraient à penser qu'il s'agit plutôt d'un état d. On peut également rappeler que les états f des terres rares sont difficilement mis en évidence optiquement.



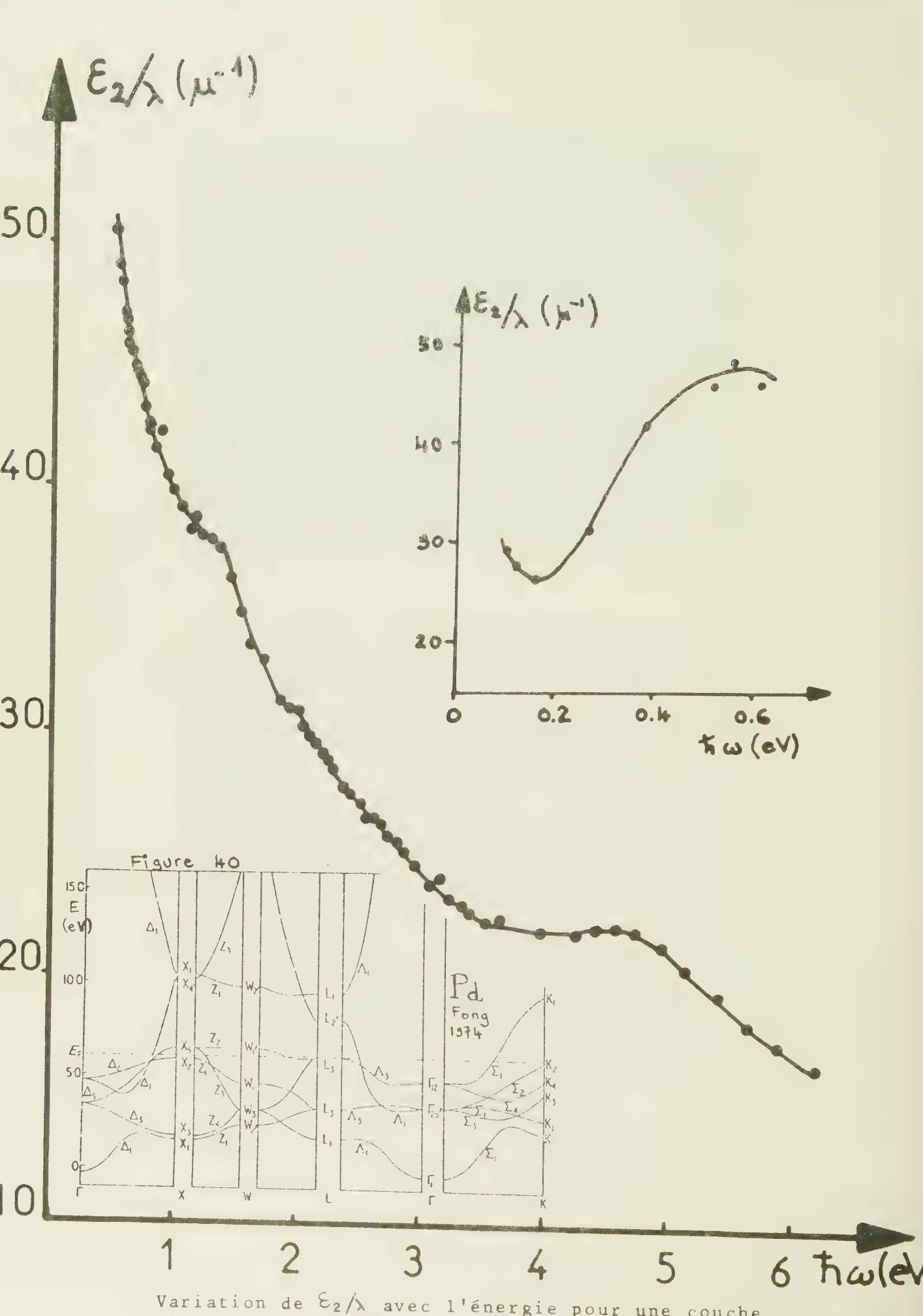
Cliché de diffraction électronique



Cliché de microscopie électronique
par transmission

Couche mince de Pd, épaisseur 135 Å

Figure 38



Variation de ε_2/λ avec l'énergie pour une couche mince de Pd d'épaisseur 135 Å.

Figure 39

2.4. PALLADIUM PUR

Les transitions interbandes observées dans Pd par photoémission ou méthodes optiques sont encore contestées. En particulier, l'absorption interbande observée à basse énergie s'est révélée fortement dépendante de la structure du matériau étudié et les résultats expérimentaux sont très dispersés.

J'ai donc entrepris une étude systématique de couches minces de Pd avec les techniques utilisées pour les alliages métaux nobles - Pd. Dans l'infra-rouge, j'ai dû utiliser une méthode de réflexion totale frustrée à l'interface d'un prisme de Ge recouvert de la couche de Pd à étudier . Les mesures de R_p et R_s, facteurs de réflexion en lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence sur la couche, ont été réalisées, à des incidences voisines de 30°, sur un appareil que j'ai spécialement mis au point pour ces études et dont je donne la description dans la dernière partie.

Les couches obtenues présentent, après recuit à 250°C, des cristau dont la taille varie entre 300 et 3000 Å bien orientés, leur plan cristallographique (111) étant parallèle au plan de la couche (fig.38). Sur la courbe ε_2/λ (fig.39) on observe trois épaulements parfaitement reproduits en position et en valeur absolue de l'absorption optique, sur

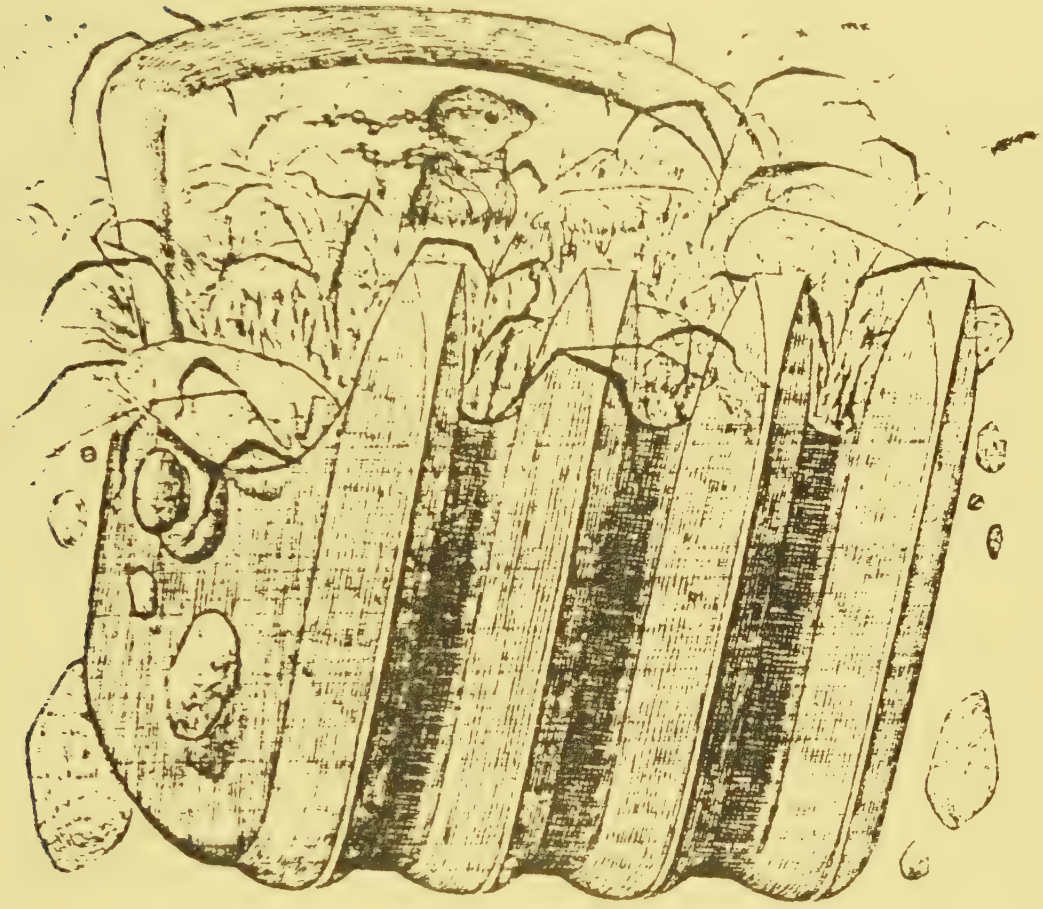
toutes les couches étudiées à: 4.6 eV, 1.2-1.3 eV, 0.7-0.8 eV, et un épaulement vers 1.9-2 eV dépendant apparemment beacoup plus de la structure cristallographique et de l'état de surface de la couche.

Si on compare ces résultats, qui semblent plus complets et plus précis que ceux obtenus auparavant, à la structure de bande calculée par Fong {1974} (fig.40), on peut en donner l'interprétation suivante:

- la structure observée à 4.6 eV qui est la plus prononcée et la plus reproductible, correspond aux transitions du bas de la bande d vers le niveau de Fermi; elle se trouve confirmée par les mesures de Johnson et Christy{1974};
- la structure observée dans l'infra-rouge à 1.2-1.3 eV correspondrait à des transitions entre bandes s-p, d hybridées coupant le niveau de Fermi, au voisinage de L.

Concernant des régions étendues de la zone de Brillouin, elles sortent bien par méthodes optiques. Cette structure est confirmée par Vehse et al. {1970}, Johnson et Christy {1974} et Weaver et Bendow {1975} par des mesures de photoémission et d'absorption optique.

PARTIE EXPERIMENTALE



Il faut se méfier des inventeurs,
Ça commence par la machine à coudre,
Ça finit par la bombe atomique

(Marcel Pagnol)

3 PARTIE EXPERIMENTALE

J'ai présenté en 2.1. un résumé des diverses méthodes expérimentales utilisées pour la préparation et l'étude des couches minces des métaux purs et des alliages considérés. Je reviens plus en détail, dans cette partie, sur ces méthodes, en particulier sur les deux spectrophotomètres que j'ai réalisés et adaptés pour résoudre les problèmes délicats qui se posent dans le visible et l'infra-rouge.

3.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

3.1.1. Préparation des couches minces

3.1.1.1. Vide

Le groupe de pompage utilisé comporte deux pompes primaires à zéolithes, une pompe secondaire ionique de 150 l. L'ensemble est équipé d'un panneau cryogénique et d'un système à sublimation de titane. Après étuvage de la cloche à 150°C, du creuset au rouge sombre et du dispositif porte échantillon à 300°C, le vide limite est de 10^{-9} Torr.

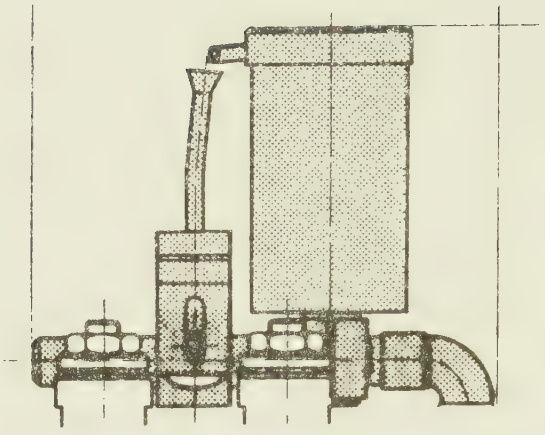
3.1.1.2. Supports

Les supports sont des lames de silice amorphe, de qualité optique contrôlée. La face destinée à recevoir la couche mince est soumise à un polissage optique poussé à l'aid d'oxyde de fer et de polissoirs spéciaux; ainsi le micromamelonnage de surface est réduit au minimum, condition qui s'est révélée importante pour obtenir de bonnes couches minces.

La propreté du support étant aussi un paramètre de qualité important, les lames sont nettoyées avant la mise sous vide avec du carbonate de calcium dissous dans de la lessive de soude, puis dans un bain d'acide nitrique. Elles sont ensuite soigneusement rincées à l'eau distillée puis séchées par centrifigation. Placée sous vide, la lame est étuvée sous 10^{-7} Torr à 300°C pendant 24 heures. Cet étuvage est suffisant pour débarrasser la surface de la lame des impuretés gazeuses.

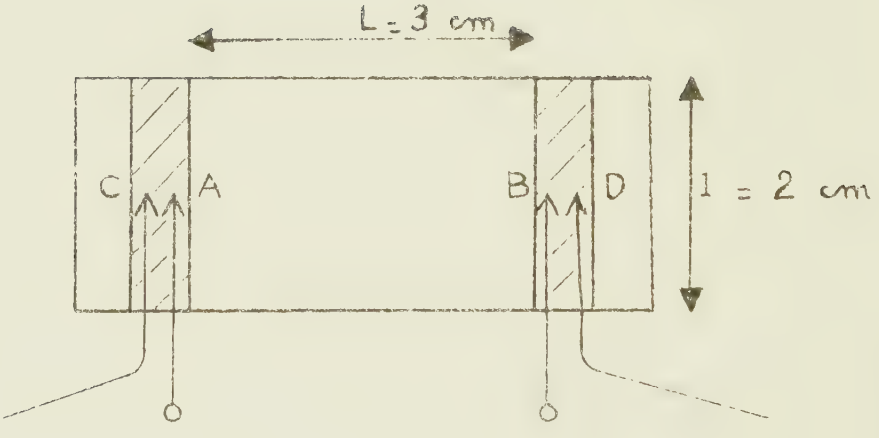
3.1.1.3. Evaporation

Les composants de l'alliage, ou le métal pur, sont choisis très purs: 99.999%, sous forme de fil de 0.5 mm de diamètre. Ce fil est coupé afin d'obtenir des grains cylindriques d'environ 0.5 mm de haut. Ces grains (un mélange des grains des deux constituants en proportion convenable dans le cas d'un alliage) sont placés dans la rampe hélicoïdale du convoyeur vibrant du dispositif d'évaporation flash (fig. 41).



Dispositif pour évaporation-flash

Figure 41



Lame support des échantillons
avec ses contacts électriques

Figure 42

Au moment de l'évaporation, le creuset de tungstène dégraphité étant chauffé à blanc, on soumet le solénoïde chargé de faire vibrer le convoyeur à un courant alternatif et les grains tombent un par un dans le creuset, d'où ils sont immédiatement vaporisés. La vitesse de dépôt est réglée par la valeur du courant envoyé dans le solénoïde.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des vitesses de l'ordre de 25 à 30 Å/s. La durée d'une évaporation est donc de 5 à 10 secondes. Le début et l'arrêt du dépôt sont commandés par un cache manuel.

3.1.1.4. Traitements thermiques

L'échantillon est disposé sur une plaque de cuivre constituant la partie inférieure d'une enceinte en acier inoxydable équipée de 2 lampes aux halogènes à enveloppe de quartz et filament de tungstène de 500 W chacun. Par conduction et convection, l'échantillon peut ainsi être porté à plus de 500°C de façon assez uniforme.

Une fois le dépôt terminé, on opère un recuit qui dépend de la nature du dépôt et de son épaisseur. Pour les couches d'Ag de 200 à 300 Å on ne peut dépasser 150°C sous peine de détérioration de la couche (création de trous ou coagulation). Pour le Pd, la température de recuit peut atteindre 300°C sans entraîner de coagulation. Typiquement, pour

les 3 alliages AuPd, CuPd, AgPd, les températures de recuit ont été d'environ 200 à 250°C suivant la concentration en Pd. Le recuit favorise le réarrangement et la croissance des cristaux dans la couche formée. Il confère aux atomes l'énergie nécessaire pour permettre aux cristallites de se regrouper en de grands cristaux bien orientés, par déplacement préférentiel de certains joints de grains. Ce réarrangement se manifeste par une baisse de la résistivité qui est contrôlée en continu pendant le recuit.

3.1.2. Mesures électriques

La seule mesure de contrôle effectuée sur la couche sous vide est la mesure de sa résistance électrique en courant continu. On utilise comme supports des lames de silice rectangulaires de 2 x 5 cm^2 sur lesquelles des contacts électriques (couche épaisse d'or sur sous-couche de chrome) ont été déposés suivant une méthode mise au point par Chauvineau et Devant réduisant ainsi les dimensions utiles de la couche étudiée à 2 x 3 cm^2 (fig.42). Les fils nécessaires aux mesures sont soudés sur ces contacts pat thermocompression. Il s'agit de fils très fins (60 μ) reliés à des fils plus gros mais de même nature qui traversent l'enceinte par un passage étanche et isolant, véhiculant aux appareils de mesure les informations de résistance et de température.

3.1.2.1. Mesures de résistance

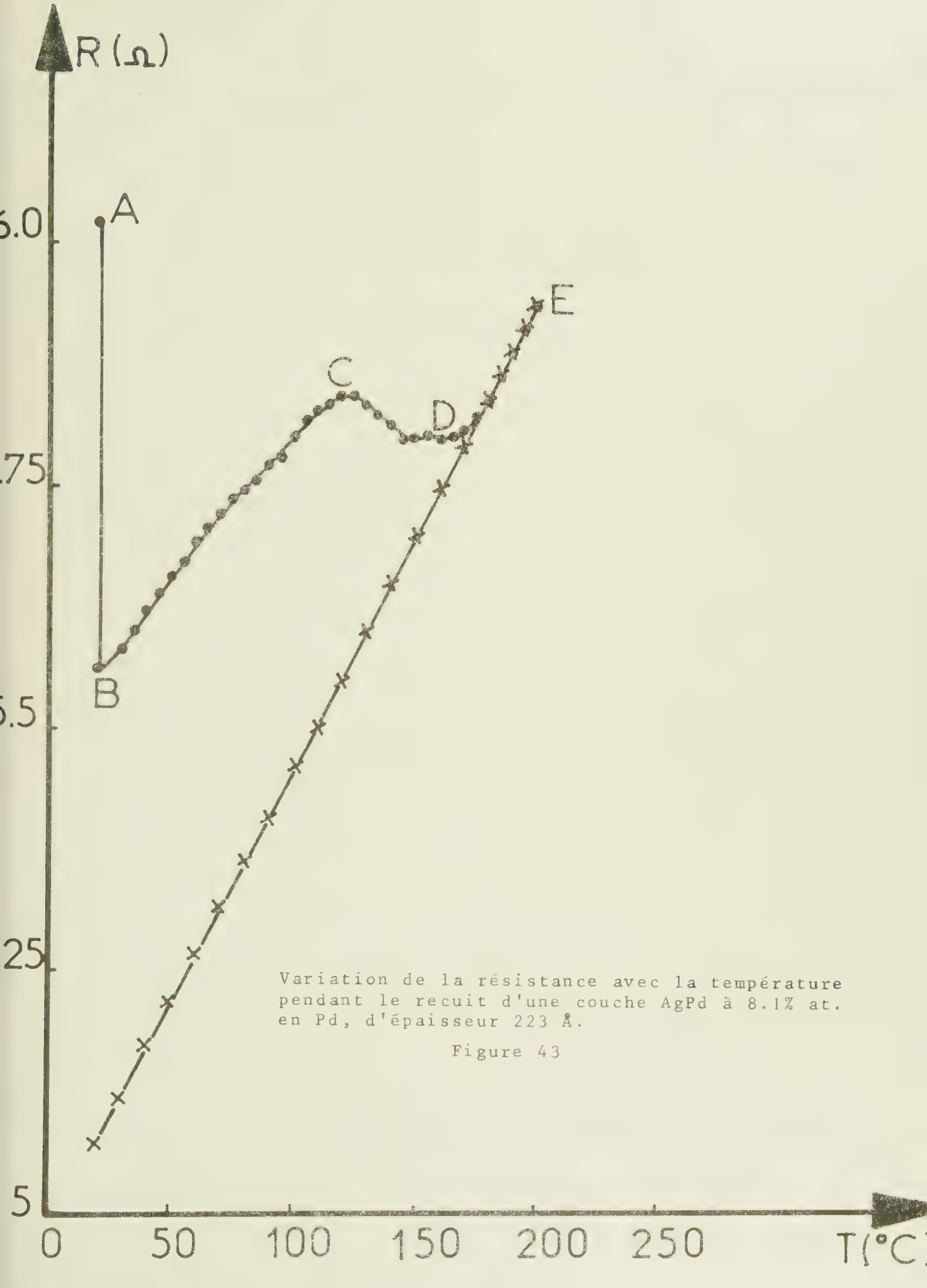
On détermine la résistance par une méthode de mesure classique dite à quatre points. Une paire de fils d'Au est chargée d'amener le courant jusqu'aux contacts électriques. On fixe ce courant à 1 mA à l'aide d'un circuit comprenant pile et résistance variable, en réglant cette dernière de façon à avoir une différence de potentiel de 1 mV aux bornes d'une résistance étalon de 1Ω. Une autre paire de fils d'Au permet de mesurer la tension aux bornes de la couche à l'aide d'un voltmètre digital. Ce dispositif permet de connaître la résistance de la couche à tout instant, en particulier au cours du dépôt et pendant le recuit.

La mesure de résistance a été utilisée afin de déterminer l'arrêt de l'évaporation, la valeur finale étant choisie par référence aux valeurs trouvées dans la littérature pour l'alliage massif, en tenant compte du fait que cette résistance se modifiera ultérieurement par suite de la recristallisation. Donc, avec une certaine marge d'erreur due à la méconnaissance de la qualité de la couche, on peut fabriquer des couches d'épaisseur déterminée. Mais c'est surtout à partir de la fin du dépôt que les indications de résistance sont intéressantes, parce qu'elles rendent compte de l'évolution de la couche mince pendant sa recristallisation et permettent de contrôler le recuit dans chaque cas. A titre d'exemple, la figure 43 présente la courbe de recuit d'une couche AgPd à 8.1 % at. en Pd d'épaisseur 223 Å.

A partir du moment où la couche devient continue, la résistance décroît rapidement. Quand on arrête l'évaporation, la résistance continue à decroître (portion AB de la courbe): la recristallisation est amorcée. Si on élève la température, on observe 3 phases: une première phase BC où, après le réarrangement spontané à la température du dépôt, l'effet d'augmentation de la résistance avec la température est dominant; une seconde phase CD entre 120°C et 170°C où un nouveau réarrangement se produit, conduisant à une baisse sensible de la résistance malgré l'élévation de température; puis une dernière phase DE où la résistance varie comme celle du métal massif en fonction de la température avec une pente plus élevée que dans la première phase BC. On stoppe le recuit lorsqu'on a bien caractérisé cette phase linéaire et la redescente en température s'effectue suivant la droite EF, prolongement rigoureux de DE. Dans ce cas particulier, la variation relative de la résistance due au recuit est de 20%; la valeur moyenne de cette variation pour tous les systèmes étudiés est de l'ordre de 20 à 30%.

3.1.2.2. Mesures de température

Sur l'un des contacts électriques, d'un côté de la couche, on soude les fils d'un thermocouple Au-Pd afin de contrôler les traitements thermiques. Les indications de ce thermocouple ne sont valables qu'à quelques degrés près car on a observé des écarts de cet ordre entre deux thermocouples



Variation de la résistance avec la température pendant le recuit d'une couche AgPd à 8.1% at. en Pd, d'épaisseur 223 Å.

Figure 43

placés à chaque extrémité de la lame lorsqu'elle est exposée à un chauffage rapide.

3.1.3. Structure, épaisseur, concentration

3.1.3.1. Microscopie électronique

La couche mince est détachée de son support à l'aide d'un vernis pour réplique puis déposée sur une grille après dissolution de ce vernis, en vue de l'examen au microscope électronique.

La couche est étudiée en microscopie électronique par transmission, ce qui donne des renseignements sur:
- la taille et la forme des cristaux. Les dimensions observées sont liées, comme on a pu le voir sur les différents alliages, aux conditions de recuit, mais aussi à la température du support et à la vitesse d'évaporation. Elles dépendent également de la composition de l'alliage;
- la nature et la densité des défauts de la couche: les mâcles par rapport aux plans (111) parallèles au support sont nombreuses dans les petits et moyens cristaux et disparaissent peu à peu lorsque la taille des cristaux dépasse 3000 Å. Il reste un nombre important de dislocations. Les défauts les plus importants demeurent cependant les joints de grains, particulièrement dans les couches où la concentration en Pd est élevée.

La couche est également étudiée en diffraction électronique. Le diagramme de diffraction est en général intermédiaire entre celui d'une poudre et celui d'un monocristal orienté. On observe, en effet, dans la plupart des cas, une orientation privilégiée des cristallites dont les plans compacts (111) sont parallèles à la surface du support. Mais, dans le plan de la couche, l'orientation des cristallites est quelconque.

Dans le cas des alliages CuPd, les diagrammes de diffraction ont permis la mise en évidence des phases ordonnées obtenues après recuit des couches. Comme je l'ai présenté en (2.3.3.), la phase désordonnée α cubique face centrée permet d'observer les raies de diffraction associées aux plans (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) tandis que les raies (110), (100), (211), (310) sont détruites par interférences. La phase ordonnée α', cubique face centrée permet aux raies (110) et (100) d'apparaître tandis que ce sont les raies (211) et (310) qui apparaissent avec la structure cubique centrée caractéristique de la phase ordonnée β.

3.1.3.2. Mesures d'épaisseur : par étude des franges d'interférence en réflexion des rayonx X (Devant {1969}).

Les franges de Kiessig {1931} proviennent des interférences entre rayons X réfléchis sur les deux faces limitant la couche lorsqu'on l'attaque en incidence rasante. Du numéro

d'ordre des franges et de la position des minimums successifs, on déduit l'épaisseur de la couche avec une précision de l'ordre de 1 à 2% (dans le comaine 100 Å à 800 Å). Cette méthode est très sensible à l'état des surfaces, le contraste des franges diminuant fortement lorsque les surfaces sont rugueuses. On dispose ainsi d'un test de qualité de la surface de la couche étudiée.

3.1.3.3. Mesures de concentration

Les paramètres cristallins de Ag et Pd étant très voisins, la méthode basée sur le déplacement des raies de diffraction X dans l'alliage n'est pas assez précise. Il a été nécessaire de recourir à une microsonde électronique (cette méthode a été également utilisée pour CuPd). Les mesures ont été aimablement réalisées par M. Tixier et son équipe à l'IRSID. Dans cette méthode (Philibert et al. {1970}), on excite d'abord par les électrons du microscope la fluorescence X d'échantillons de chacun des composants de l'alliage en couches minces d'épaisseur connue. On excite ensuite un échantillon de l'alliage d'épaisseur connue. En se calant successivement sur les raies X caractéristiques de chacun des deux composants, on détermine leur concentration relative. Cette méthode permet une détermination de la concentration avec une précion meilleure que 1%.

3.2. MESURES OPTIQUES

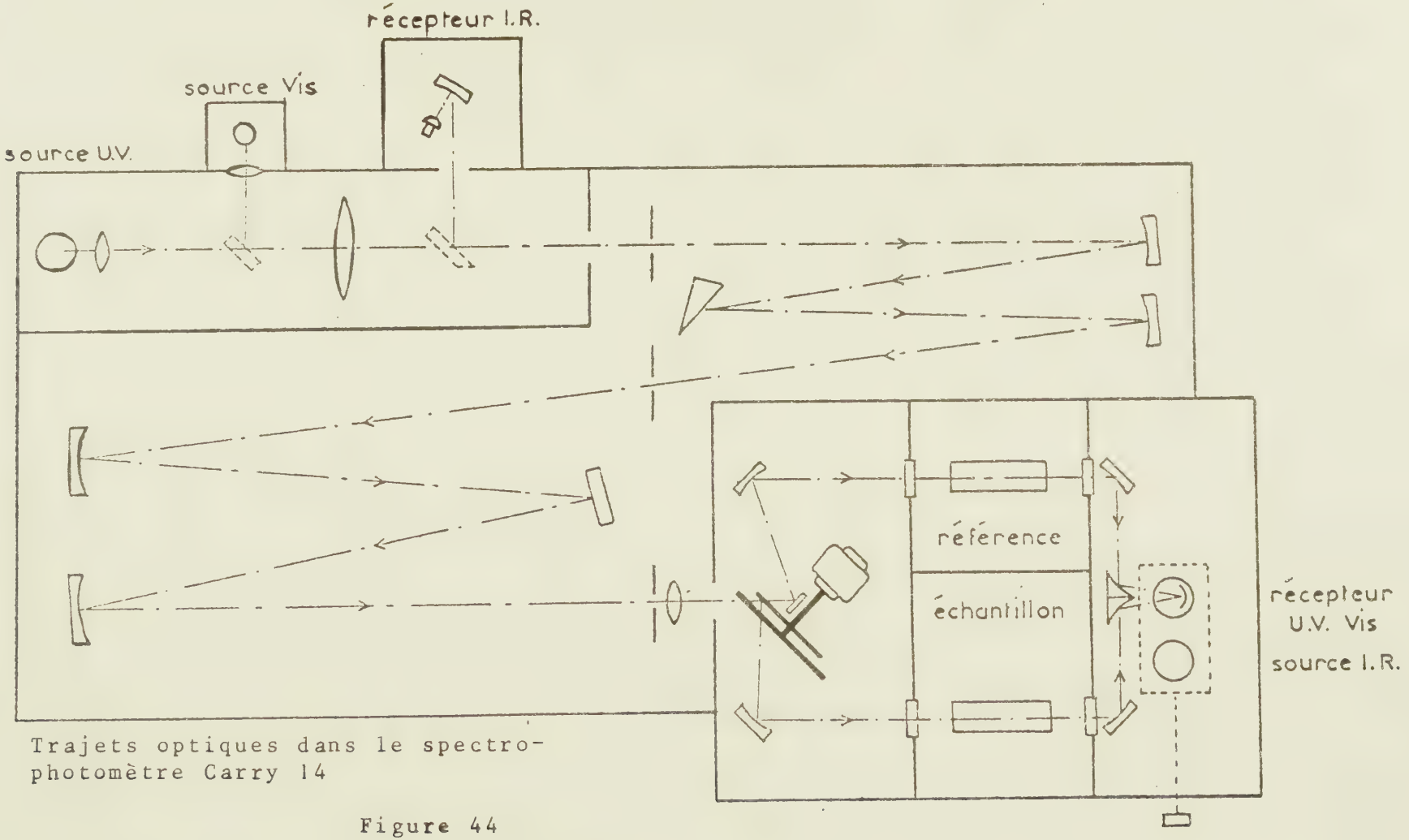
3.2.1. Détermination de l'indice complexe à partir de R et T dans le cas banal

3.2.1.1. Spectrophotomètre Cary 14

La mesure des facteurs de transmission et de réflexion des couches est effectuée sur un spectrophotomètre Cary 14 entre 2000 Å et 25000 Å. Celui-ci est principalement constitué de (fig.44):

- un double monochromateur comprenant un prisme en silice fondue d'angle 30° et un réseau échelette par réflexion de 600 traits par mm, chacun possédant son propre système de miroirs collimateurs et de fentes;
- trois sources de lumière: pour l'ultra-violet entre 2000 Å et 3500 Å, une lampe à hydrogène; pour le visible entre 3000 Å et 6500 Å, une lampe à filament de tungstène; pour l'infra-rouge entre 6000 Å et 2500 Å, une autre lampe à filament de tungstène;
- deux récepteurs: un photomultiplicateur IP28 pour l'ultra-violet et le visible; une cellule à sulfure de plomb pour l'infra-rouge.

L'appareil fonctionne en double faisceau, c'est-à-dire qu'un système muni d'un miroir tournant envoie le faisceau lumineux alternativement dans le compartiment de référence et



Trajets optiques dans le spectro-photomètre Carry 14

Figure 44

dans le compartiment de mesure qui contient l'échantillon. L'appareil affiche directement le rapport des deux intensités correspondantes.

Le sens de parcours du faisceau lumineux est inversé suivant qu'on étudie l'ultra-violet et le visible ou l'infra-rouge. Dans le premier cas, la lumière traverse d'abord le monochromateur puis les compartiments de mesure et de référence avant d'être recueillie par le photomultiplicateur. Dans le second cas, elle traverse d'abord les compartiments de mesure et de référence avant le monochromateur. Ceci a l'avantage d'éliminer la lumière émise qui peut être considérable dans l'infra-rouge, ainsi que la lumière diffusée. Par contre, la section du faisceau dans les compartiments de mesure et de référence est alors large, ce qui exige l'emploi de grands échantillons très uniformes; de plus, ce faisceau transporte une grande énergie calorifique capable de détériorer l'échantillon si celui-ci est très absorbant.

Le pouvoir de résolution de l'appareil est d'environ 1 Å dans l'ultra-violet et le visible, et d'environ 3 Å dans l'infra-rouge.

3.2.1.2. Mesure des facteurs de transmission

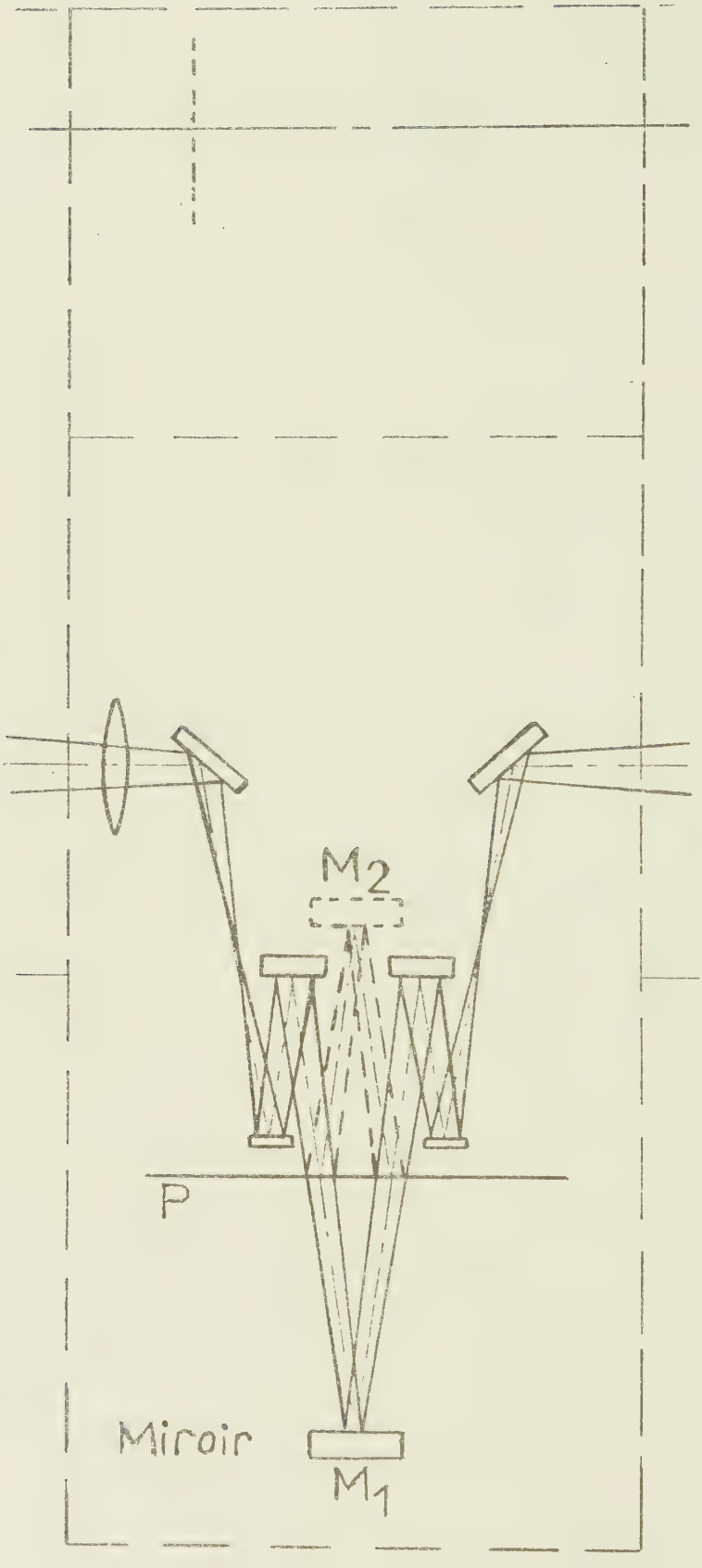
On compare l'intensité transmise par l'échantillon (lame de silice - support plus couche mince) placé dans le

compartiment de mesure à une lame de silice identique au support mais nue placée dans le compartiment de référence. Ceci réduit les erreurs dues à une éventuelle défocalisation du faisceau lumineux. Pour que ces mesures soient fiables, il est important que les lames soient rigoureusement identiques en ce qui concerne:

- leur indice. Il est notamment important qu'elles aient subi les mêmes traitements thermiques et les mêmes expositions à la lumière, car le coefficient d'absorption de la silice varie légèrement au cours de ces deux traitements, entre 2000 Å et 2500 Å et au-delà de 2 μ;
- l'épaisseur, la planéité et le parallélisme des faces en regard.

Nous désirons obtenir la valeur du facteur de transmission T de la couche mince comprise entre deux milieux semi-infinis d'indice n_o (air) et n_s (silice). Or la lame de silice qui porte la couche mince a une épaisseur finie d'environ 3 mm. Il faut tenir compte de la transmission du deuxième dioptre silice-air (T_o) ainsi que des réflexions multiples qui ont lieu entre les deux faces de ce support. Si T^* est la quantité mesurée on a: $T = T^* T_o (1 - R' R_o)$, où R_o est le facteur de réflexion du dioptre silice-air et R' est le facteur de réflexion de la couche mince mesurée du côté du support (silice-couche-air).

T est mesuré avec une précision de l'ordre de quelques



Montage optique de Strong

Figure 45

% dans le milieu du visible à environ 1% dans l'infra-rouge.

3.2.1.3. Mesure des facteurs de réflexion

Les mesures de facteurs de réflexion en incidence quasi-normale sont effectuées à l'aide d'un montage optique dérivé du montage Strong (fig.45). Deux mesures sont nécessaires. Le miroir mobile M est est mis en position M_1 (allure en V) en l'absence d'échantillon, puis en position M_2 (allure en W) symétrique de M_1 par rapport à l'échantillon quand celui-ci est introduit dans le dispositif. Le dispositif est absolument symétrique et le tout est calculé pour que les chemins optiques soient aussi identiques que possible dans les deux cas. Le rapport des deux mesures donne la valeur absolue du carré du facteur de réflexion de l'échantillon. L'angle d'incidence est faible (inférieur à 8°) et dans ces conditions, le résultat ne dépend pas de l'état de polarisation de la lumière. Un atténuateur peut être placé dans le compartiment de référence pour compenser les pertes d'énergie dues aux réflexions successives du faisceau lumineux sur sept miroires aluminés dans le compartiment de mesure. Pour que les mesures en réflexion soient convenables, étant donné que l'échantillon est attaqué sur deux plages distantes d'environ 2 cm, il faut là encore avoir un support de dimensions suffisantes et une couche parfaitement uniforme. La surface doit évidemment être plane et non diffusante.

Les remarques faites au sujet de la transmission sont également valables pour la réflexion. Il faut ici aussi tenir compte des réflexions multiples qui ont lieu entre les deux faces du support. Si R^* est la racine carrée de la quantité mesurée, on a:

$$R = R^* - \frac{T^2 R_o}{1 - R' R_o}$$

R est déterminé avec une précision variant de quelques 10^{-3} à 1% suivant les régions spectrales.

3.2.1.4. Méthode de détermination de l'indice complexe (n - ik)

Soient n et k les quantités à déterminer pour une longueur d'onde λ donnée. Elles sont solutions des deux équations à deux inconnes

$$\begin{cases} R(n,k) = R_{ex} \\ T(n,k) = T_{ex} \end{cases}$$

R(n,k) et T(n,k) étant données par les formules classiques des couches minces (Abelès {1963}) et R_{ex} et T_{ex} étant les valeurs expérimentales de R et T; d est connu. Ce système est difficile à résoudre directement. En effet, si R et T s'expriment de façon relativement simple en fonction de n et k, l'inverse n'est pas vrai. On utilise donc la méthode par approximations successives suivante: on choisit a priori deux valeurs de départ n_o et k_o de n et k. On en déduit les valeurs correspondantes R_o et T_o, ainsi que les dérivées partielles par rapport à n et à k de R et T au point considéré $(\partial R/\partial n)_o$, $(\partial R/\partial k)_o$,

$(\partial T/\partial n)_o$, $(\partial T/\partial k)_o$. On compare R_o et T_o à R_{ex} et T_{ex} et on écrit qu'au premier ordre près:

$$(25)\quad \begin{cases} R_o - R_{ex} = \Delta R = (\frac{\partial R}{\partial n})_o (\Delta n)_o + (\frac{\partial R}{\partial k})_o (\Delta k)_o \\ T_o - T_{ex} = \Delta T = (\frac{\partial T}{\partial n})_o (\Delta n)_o + (\frac{\partial T}{\partial k})_o (\Delta k)_o \end{cases}$$

système dont on tire $(\Delta n)_o$ et $(\Delta k)_o$:

$$\Delta n = \frac{\begin{vmatrix} (\Delta R)_o & \left(\frac{\partial R}{\partial k}\right)_o \\ (\Delta T)_o & \left(\frac{\partial T}{\partial k}\right)_o \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)_o & \left(\frac{\partial R}{\partial k}\right)_o \\ \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_o & \left(\frac{\partial T}{\partial k}\right)_o \end{vmatrix}} \quad ; \quad \Delta k = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)_o & (\Delta R)_o \\ \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_o & (\Delta T)_o \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)_o & \left(\frac{\partial R}{\partial k}\right)_o \\ \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_o & \left(\frac{\partial T}{\partial k}\right)_o \end{vmatrix}}$$

On recommence alors l'opération en prenant comme valeurs de départ $n_1 = n_o + (\Delta n)_o$ et $k_1 = k_o + (\Delta k)_o$. D'où R_1 et T_1, etc.. On continue jusqu'à ce que les écarts entre R_j et T_j calculés et R_{ex} et T_{ex} expérimentaux soient inférieurs à une valeur que nous nous sommes sixés à l'avance, soit $\varepsilon = 10^{-4}$. En fait, nous utilisons, plutôt que les dérivées exactes de R et T aux points considérés, les différentielles au voisinage de ces points; il est en effet plus avantageux dans l'approximation linéaire utilisée de considérer des accroissements moyens, le nombre d'itérations est ainsi moins grand. L'avantage de la méthode réside dans le fait qu'elle fait jouer un rôle symétrique à la fois à R et T et à n et k.

Pour tenir compte des corrections dues aux réflexions multiples dans le support, on opère également par approximations

successives. Dans le processus de calcul décrit plus haut, on part des valeurs mesurées R^* et T^*. On corrige ensuite ces valeurs à partir des n et k calculés, puis on recommence le calcul à partir de ces nouvelles valeurs et ainsi de suite jusqu'à ce que les corrections sur R et T soient inférieures à 10^{-4}.

La correction totale apportée à R dépasse rarement quelques $^{o}/_{oo}$, celle sur T peut atteindre quelques % dans l'infra-rouge. Les corrections correspondantes sur n et k sont de l'ordre de quelques %.

Le système de deux équations à deux inconnues (25) admet de façon générale plusieurs solutions (Abelès et Thèye {1966}), il est cependant facile, par continuité, de trouver la solution ayant un sens physique. Mais il peut arriver, dans certains domaines de longueur d'onde et pour certaines épaisseurs de couches, qu'il n'existe pas de solution au système (25). Ceci se produit lorsque les courbes $R(n,k) = R_{ex}$ et $T(n,k) = T_{ex}$ dans l'espace (n,k) sont presque tangentes. Même de très faibles erreurs sur la mesure de R_{ex} et T_{ex} suffisent alors pour qu'on obtienne des valeurs (n,k) très entachées d'erreur, ou même que les courbes ne se coupent plus; il n'y a alors plus de solution en (n,k) (Thèye {1968}, Nilsson {1968}). Ceci se produit en particulier pour les couches d'Ag et d'alliages à base d'Ag entre 3.8 et 4.5 eV, dans le domaine d'épaisseurs où nous travaillons. Nous avons dû alors recourir à d'autres méthodes de détermination de l'indice complexe.

3.2.2. Détermination de l'indice complexe dans le visible - cas litigieux

Pour résoudre le problème de la détermination de n et k dans les cas où la méthode à partir de R et T ne peut pas s'appliquer, j'ai conçu et mis au point l'appareil et la méthode décrite dans la publication ci-dessous. L'appareil a été construit selon mes directives dans les ateliers de l'Institut d'Optique à Paris.

OPTICA ACTA, 1973, VOL. 20, NO. 5, 365-378

Goniospectrophotomètre a polarisation de 0,25 à 1 μ.

J. LAFAIT

Institut d'Optique, Laboratoire associé au C.N.R.S., Laboratoire d'Optique, Université Paris VI, Tour 13, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05, France

1. But et applications de l'appareil

Il n'existe pas sur le marché de spectrophotomètre permettant des mesures d'intensité réfléchie ou transmise, de précision (quelques 10^{-3}) à des incidences différentes de la normale et variables, en lumière polarisée rectilignement. Or, dans bien des cas, des mesures des facteurs de réflexion (et transmission) d'échantillons en incidence variable, particulièrement à des incidences élevées, présentent de grands avantages :

(1) Dans l'étude des couches minces semi-transparentes, elles permettent de déterminer simultanément l'indice complexe $n-ik$ et l'épaisseur d alors que les mesures photométriques effectuées en incidence quasi normale sur les photomètres classiques ne fournissent n et k que si l'on connaît déjà l'épaisseur d [1].

(2) Pour certaines longueurs d'onde et certaines épaisseurs, les mesures en incidence quasi normale ne permettent pas de déterminer les constantes optiques du matériau étudié [2].

En effet, si les valeurs de R et T de la couche mince étudiée sont voisines des valeurs pour lesquelles les courbes théoriques d'isoréflectance (n fonction de k avec R pour paramètre) et d'isotransmittance (n fonction de k avec T pour paramètre) sont tangentes, il suffit d'une très faible erreur sur les valeurs expérimentales de R et T pour introduire des erreurs considérables sur n et k ou même ne pas trouver de solution.

Cette condition critique s'exprime mathématiquement par la relation :

$$\frac{\partial R}{\partial n}\frac{\partial T}{\partial k} - \frac{\partial R}{\partial k}\frac{\partial T}{\partial n} = 0.$$

L'introduction de la variable angulaire semble permettre de lever l'indétermination.

(3) L'excitation optique de plasmons de surface dans une couche mince ou un échantillon massif permet d'obtenir des renseignements intéressants sur l'état de la surface, la présence de défauts ou de couches superficielles (oxyde, gaz adsorbés...). Le couplage entre photons et plasmons ne peut se faire que si la quantité de mouvement est conservée, ce qui nécessite des incidences relativement élevées [3].

(4) Certains autres défauts de surface ou anomalies de structure entraînant une diffusion de la lumière ne se manifestent, de façon notable, sur la réflexion et la transmission qu'à des incidences élevées.

L'appareil que nous présentons ci-dessous a été mis au point dans notre laboratoire pour permettre de telles études. Le domaine spectral de l'appareil s'étend de 0,25 à 1 μ. La mesure du facteur de réflexion (et transmission) d'échantillons plans opaques (ou semi-transparents) est faite à des angles d'incidence variables de 10 à 80°, la vibration lumineuse étant parallèle (R_p et T_p) ou perpendiculaire (R_s et T_s) au plan d'incidence. L'application décrite ici consiste en la détermination des caractéristiques optiques de couches minces semi-transparentes, soit leur indice complexe $n-ik$ et leur épaisseur d, à partir des mesures de R_p, T_p, R_s et T_s à plusieurs angles d'incidence. Parmi les nombreuses autres applications prévues, on peut citer :

Etude des défauts des surfaces et des anomalies de structure.

Etude de l'oxydation et de la passivation des métaux.

Etude de la réponse spectrale de filtres interférentiels en fonction de l'angle d'incidence, etc....

2. Principe de la mesure

La mesure est faite par une méthode de zéro basée sur l'égalisation de deux flux lumineux issus tous les deux de la même source :

Le flux de référence, ajustable, dont les variations relatives, sont déterminées avec précision.

Le flux de mesure ayant traversé (ou s'étant réfléchi sur) l'échantillon.

L'atténuation du flux de référence est obtenue par un système à trois polariseurs P_1 P_2 P_3 [4], les directions principales de P_1 et P_3 étant parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence sur l'échantillon et celles de P_2 formant un angle ϕ avec les précédentes. La loi d'atténuation est de la forme $I = I_0 \cos^4 \phi$. Une première mesure de tarage est effectuée sans échantillon. P_2 est alors réglé à l'angle ϕ_0 pour obtenir l'égalisation des deux flux lumineux.

Une seconde mesure est faite avec l'échantillon placé à l'incidence désirée ; à l'égalisation, P_2 est réglé à l'angle ϕ_1. La grandeur mesurée M, rapport du flux réfléchi (ou transmis) au flux incident est alors égale à $M = \cos^4 \phi_1 / \cos^4 \phi_0$.

2.1. *Egalisation des flux lumineux*

Les deux faisceaux lumineux (référence et mesure) tombent alternativement à la fréquence de 300 Hz sur la photocathode d'un photomultiplicateur. Le courant anodique résultant se présente donc, si l'égalisation n'est pas réalisée,

sous la forme d'un signal carré plus une composante continue. Un détecteur synchrone asservi à la fréquence des signaux fournit alors un niveau électrique continu proportionnel à la valeur moyenne de la composante alternative de ce signal, soit : $(V_M - V_R)/2$ (figure 1).

Lorsque les deux flux lumineux sont égaux, le signal étant quasiment continu, le détecteur synchrone indique zéro†.

Cette méthode présente trois avantages essentiels :

Elle permet d'éliminer les effets de non linéarité de la réponse du PM au flux lumineux, les flux à comparer étant égaux.

Le système d'atténuation de la voie référence est indépendant de la longueur d'onde. La seule mesure de tarage à effectuer pour chaque longueur d'onde est l'égalisation en l'absence d'échantillon (détermination de l'angle ϕ_0).

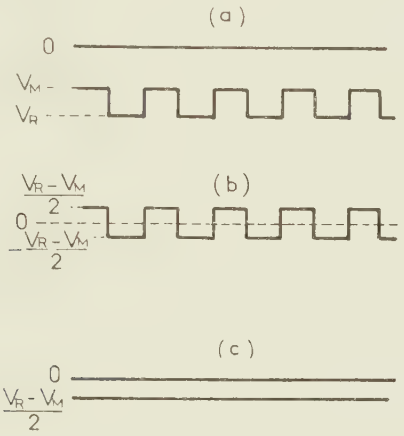


Figure 1. (*a*) Signal de sortie du photomultiplicateur. (*b*) Signal traité par le détecteur synchrone. (*c*) Signal à la sortie du détecteur synchrone. V_M = signal de mesure ; V_R = signal de référence.

La mesure est indépendante des fluctuations de la source ; les deux flux mesure et référence à comparer proviennent, en effet, des mêmes points de la source, pratiquement au même instant. Ils ne sont ensuite modifiés que par des facteurs d'appareil fixés pour une longueur d'onde déterminée et qu'on élimine par la mesure de tarage.

3. Description du montage et discussion de sa précision

3.1. *Description du montage* (figure 2)

Le miroir sphérique M fournit, à la sortie du monochromateur MO, un faisceau faiblement convergent ($\pm$ 30′ Arc), focalisé sur m, qui est envoyé alternativement sur les voies mesure (Mes) et référence (Ref) par un disque métallique tournant réfléchissant et percé de trous (Ch).

† Malgré un réglage optique très rigoureux, il subsiste un léger chevauchement, dans le temps, des deux faisceaux lumineux, se traduisant par un signal électrique parasite, en forme de pic très étroit, à la fréquence de détection. Nous avons vérifié que ce signal parasite ne limitait pas la précision en montrant qu'une variation de 1 à 100 du flux lumineux incident ne modifiait pas l'équilibrage des faisceaux.

Le faisceau Ref traverse le polariseur d'atténuation P_2 puis la lame séparatrice à faces parallèles traitées Se et tombe sur la photocathode du PM après avoir été diffusé par les grains du verre dépoli D.

Le faisceau Mes traverse la lame séparatrice Se puis atteint l'échantillon E placé sur la platine du goniomètre G, se réfléchit sur le miroir *m*, monté sur le bras mobile du goniomètre et travaillant en incidence normale, atteint à nouveau l'échantillon au même point et revient sur lui-même. Il est alors réfléchi par la lame séparatrice Se et tombe sur le PM.

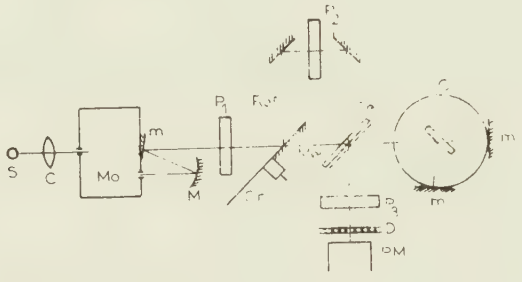


Figure 2. Montage. S = Source (lampe à halogènes, 250 W); C = condenseur; MO = monochromateur Leiss, double, simple faisceau, à prismes; M = miroir sphérique donnant un faisceau quasi-parallèle; Se = lame séparatrice à faces parallèles traitées de 1 mm d'épaisseur; Ch = disque tournant (300 Hz) réfléchissant, percé de trous; G = goniomètre à bras mobile tournant de 2θ lorsque la platine porte-échantillon tourne de θ; m = miroir de renvoi travaillant en incidence normale; $P_1P_2P_3$ = polariseurs Polaroïd HN 22 [5] utilisés pour les longueurs d'onde auxquelles les deux couches ont été mesurées; D = verre dépoli; PM = photomultiplicateur RTC (deux, permettant de couvrir le domaine spectral indiqué); Mes = faisceau de mesure; Ref = faisceau de référence.

Les polariseurs P_1 et P_3 sont placés sur le trajet commun aux faisceaux Mes et Ref et déterminent ainsi une polarisation fixe du faisceau respectivement à la sortie du monochromateur et devant la photocathode du PM

3.2. *Etude de la précision du montage*

3.2.1.

Rappelons brièvement les diverses sources d'erreurs systématiques intervenant dans les photomètres classiques travaillant dans le domaine visible :

(*a*) Non linéarité du détecteur.

(*b*) Lumière parasite.

(*c*) Erreur sur la longueur d'onde.

(*d*) Largeur spectrale trop étendue.

(*e*) Imperfections de l'échantillon.

On s'est affranchi de la non linéarité du photomultiplicateur et de l'électronique associée grâce à la méthode de détection de zéro. Les causes d'erreur (*b*), (*c*), (*d*), ont été en grande partie éliminées par l'utilisation d'un monochromateur double, simple faisceau et d'une source puissante.

En ce qui concerne le point (*e*), la couche à étudier étant déposée sur un support de verre d'épaisseur non négligeable, ce dernier peut être la cause de nombreuses erreurs :

(*a*) Lorsqu'on le place dans le faisceau, il introduit, du fait de son épaisseur un déplacement latéral du faisceau pouvant se répercuter sur la surface du détecteur et entraîner une erreur de quelques 10^{-2} sur la mesure.

Nous avons évité cet écueil en faisant suivre au faisceau le trajet suivant : traversée de l'échantillon, focalisation et réflexion sur le miroir m travaillant en incidence normale, nouvelle traversée de l'échantillon au même endroit que la première fois. On voit qu'après cette seconde traversée, le faisceau de retour est exactement confondu avec le faisceau incident ; la zone illuminée du détecteur est donc toujours la même.

(*b*) Si les faces du support ne sont pas parallèles, le faisceau est dévié angulairement et déplacé sur la surface du détecteur. Pour éviter cela, le parallélisme des faces de nos supports, contrôlé à l'interféromètre est meilleur que 0,1° Arc.

(*c*) Le support peut, enfin, être diffusant : par défauts de poli de surface, par inhomogénéités en volume. Un bon choix du verre et un poli optique de qualité permettent d'éviter cette diffusion qui se traduirait sur la mesure par une absorption supplémentaire variable avec l'incidence.

(*d*) Le support peut enfin présenter une certaine biréfringence qui viendrait fausser les mesures en lumière polarisée. Nos supports de verre sont suffisamment épais pour que le système de fixation de l'échantillon ne puisse induire une telle biréfringence. Seule la couche de TiO_2 présentée plus loin, déposée sur un support plus mince, présente une légère biréfringence détectable notamment à incidence élevée.

3.2.2.

D'autres facteurs, liés au fait que l'on travaille en incidence variable, interviennent dans la précision des mesures.

(*a*) le faisceau tombant sur la photocathode du PM doit être fixe malgré la rotation de l'échantillon et des polariseurs. Un déplacement de quelques dixièmes de millimètre du faisceau sur la photocathode peut, en effet, introduire des variations relatives du courant anodique de plusieurs millièmes.

Ceci suppose que :

Les polariseurs soient rigoureusement à faces parallèles.

Le bras du goniomètre tourne exactement de l'angle double de celui du plateau porte-échantillon.

Le système de fixation de l'échantillon permette un positionnement toujours identique dans un plan contenant l'axe de rotation du plateau.

L'axe de rotation du goniomètre reste parallèle à lui-même au cours de la rotation et ne décrive pas un cône.

(*b*) La mesure de tarage effectuée en l'absence d'échantillon est primordiale. Le système de repérage de la position du bras mobile du goniomètre pour cette mesure doit être précis à mieux que 1′ arc.

(*c*) L'incidence de la vibration rectiligne tombant sur l'échantillon doit être déterminée avec grande précision, ce qui suppose la détermination très exacte du plan d'incidence et sa stabilité au cours de la rotation de l'échantillon (stabilité liée à la qualité mécanique du goniomètre).

3.2.3. *Précision du montage*

1. Afin de stabiliser au maximum le flux tombant sur la photocathode du PM, un verre dépoli jouant le rôle d'intégrateur de lumière a été placé devant le PM.

2. Le parallélisme des faces des polariseurs est à 0,01°; il pourrait être amélioré.

3. La qualité mécanique de notre goniomètre n'étant pas excellente, le faisceau réfléchi par l'échantillon et le miroir monté sur le bras mobile est fixe à $\pm$ 1,5′ Arc.

4. Le plan d'incidence sur l'échantillon est déterminé à 1′ arc pour une incidence donnée par la méthode mise au point par Monin [7]. Compte tenu de la qualité mécanique du goniomètre, ce plan varie entre les incidences 10° et 80° de $\pm$ 4′ Arc. Le réglage correct est effectué au voisinage de l'incidence pseudo-Brewstérienne sur l'échantillon étudié, là où R_p et R_s présentent un écart important. Une variation de 4′ du plan d'incidence aux incidences faibles (10°) ou élevées (80°), où R_p et R_s redeviennent voisins, introduit au maximum une erreur de 2×10^{-3} sur la mesure.

4. Application à la détermination des caractéristiques optiques d'une couche mince

4.1. *Méthode*

La couche à étudier est caractérisée par son indice complexe n-ik et son épaisseur d. Les mesures photométriques en réflexion et transmission étant effectuées tous les 5° de 10° à 80° d'incidence, nous disposons de 15 mesures de l'ensemble (R_p, R_s, T_p, T_s) soit 60 valeurs expérimentales. Le probème est de trouver une valeur de l'ensemble (n, k, d) qui rende compte d'une manière satisfaisante de ces valeurs expérimentales. Le critère sera que l'écart quadratique moyen entre les valeurs de (R_p, R_s, T_p, T_s) calculées à partir de valeurs données de (n, k, d) et les valeurs expérimentales soit minimal, soit: F^2 minimal avec

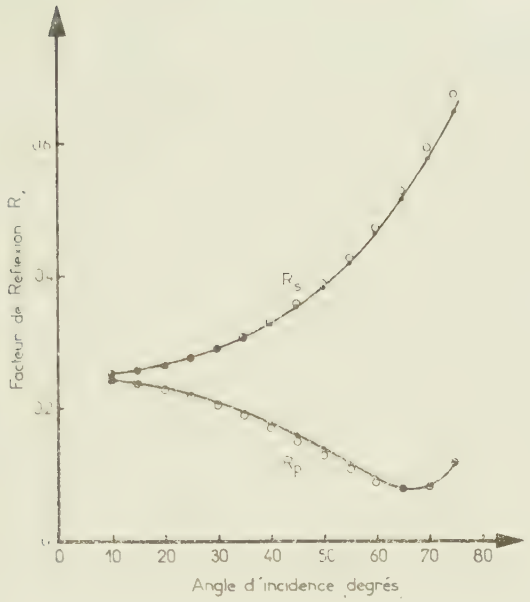
$$F^2 = \sum_{\phi_0} (R_{s_{cal}} - R_{s_{mes}})^2 + (R_{p_{cal}} - R_{p_{mes}})^2 + (T_{p_{cal}} - T_{p_{mes}})^2 + (T_{s_{cal}} - T_{s_{mes}})^2.$$

Il s'agit donc, partant d'un ensemble (n_0, k_0, d_0) de valeurs initiales proches des caractéristiques de l'échantillon étudié, de faire varier ces valeurs jusqu'à rendre F minimal et stationnaire. La méthode utilisée est celle du gradient optimum adaptée au problème par Bouchard [6].

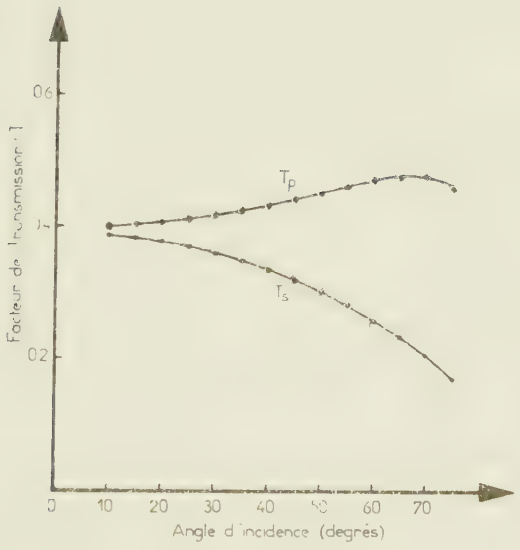
Ces calculs sont effectués sur ordinateur. En moyenne, le minimum de F est obtenu au bout de 6 à 8 essais.

La valeur du minimum de $F_n = \sqrt{(F^2/n)}$ (où n est le nombre de valeurs expérimentales introduites) est caractéristique de la précision du résultat.

Les valeurs mesurées de (R_p, R_s, T_p, T_s) en fonction de l'angle d'incidence ont été comparées aux valeurs calculées à partir de la méthode d'optimisation. La figure 3 ((*a*) et (*b*)) présente ces valeurs pour une couche d'Au de 176 Å à $\lambda = 4550$ Å; la figure 4 ((*a*) et (*b*)) pour une couche de TiO_2 de 772 Å à $\lambda = 5500$ Å.

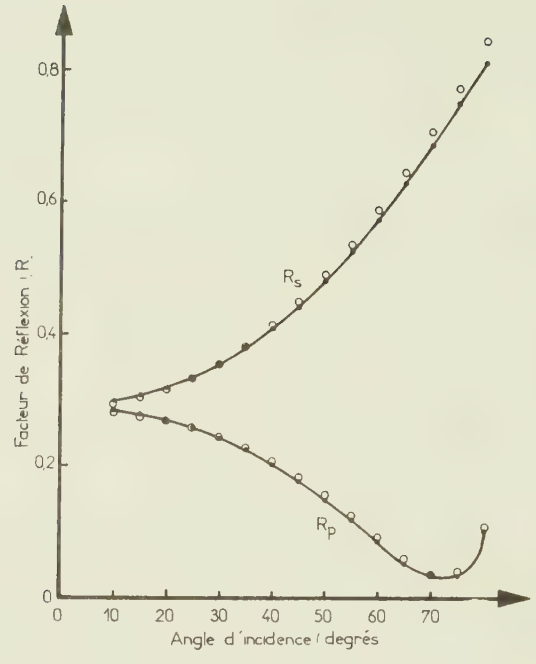


(a)



(b)

Figure 3. Couche Au; $d = 176$ Å; $\lambda = 4550$ Å. (*a*) Facteurs de réflexion R_p et R_s. (*b*) Facteurs de transmission T_p et T_s. ● = Valeurs mesurées puis corrigées, par le calcul, de toutes les réflexions dans le support. ○ = Valeurs calculées par la méthode d'optimisation.



(a)

(b)

Figure 4. Couche TiO_2; $d = 772$ Å; $\lambda = 5500$ Å. (*a*) Facteurs de réflexion R_p et R_s. ● = Valeurs mesurées, l'effet du support étant supprimé. ○ = Valeurs calculées par la méthode d'optimisation. (*b*) Facteurs de transmission T_p et T_s. ● = Valeurs mesurées, puis corrigées, par le calcul, de toutes les réflexions dans le support. ○ = Valeurs calculées par la méthode d'optimisation.

4.2. *Correction de l'effet du support*

Les valeurs 'expérimentales' introduites dans le calcul ne sont pas les valeurs mesurées, c'est-à-dire la transmission air–couche–support–air et la réflexion air–couche–support, mais la transmission air–couche–support et la réflexion air–couche. On doit donc tenir compte de la transmission et des réflexions multiples produites dans le support de verre et en corriger les valeurs mesurées.

On procède par le calcul dans le cas de la transmission. Dans le cas de la réflexion, on a préféré supprimer ces réflexions dans le support en fixant un verre noir très absorbant, derrière le support, à l'aide d'une fine couche d'huile de cèdre d'indice très voisin de celui du verre.

La correction mathématique de la transmission présente en effet quelques problèmes. Si l'on utilise les formules exactes pour toutes les réflexions produites à l'intérieur du support, on suppose implicitement que les multiples faisceaux réfléchis et décalés latéralement sont tous captés par le photomultiplicateur et par la même zone de la photocathode. Lorsque l'incidence est faible, le décalage latéral étant faible, cette hypothèse est certainement vérifiée. Par contre, aux fortes incidences, il semble plus vraisemblable d'admettre que seuls le faisceau réfléchi par la couche et le faisceau réfléchi une fois dans le support sont captés par le détecteur. Le passage d'un type de correction à l'autre doit se faire progressivement au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente.

En effet, si l'on étudie la somme $R+T$ (en polarisation s ou p) pour une couche non absorbante (TiO_2), en fonction des corrections mathématiques effectuées sur la valeur mesurée de la transmission, on observe que :

(A) Avec une correction mathématique totale sur T (soit T_3 la valeur corrigée) revenant à supprimer l'effet de toutes les réflexions dans le support, la somme $R+T_3$ varie lentement de 1,00 à 0,96 lorsque l'angle d'incidence passe de 10° à 80° (tableau 1).

Tableau 1. Valeurs de T_1 et R_1+T_1 en fonction de l'angle d'incidence, pour une couche de TiO_2, $A=772$ Å, $\lambda=5040$ Å et pour diverses corrections de l'effet du support.

θ	τ_m	T_1	T_2	T_3	$R+T_1$	$R+T_2$	$R+T_3$
10	0,682	0,713	0,704	0,704	1,010	1,001	1,001
15	0,671	0,703	0,694	0,694	1,009	1,000	1,000
20	0,657	0,690	0,680	0,680	1,007	0,996	0,996
25	0,641	0,677	0,665	0,665	1,010	0,998	0,998
30	0,617	0,656	0,642	0,642	1,008	0,994	0,994
35	0,592	0,635	0,619	0,619	1,012	0,996	0,996
40	0,558	0,606	0,587	0,587	1,012	0,993	0,993
45	0,521	0,575	0,552	0,551	1,013	0,989	0,988
50	0,478	0,540	0,511	0,509	1,018	0,989	0,987
55	0,430	0,502	0,466	0,463	1,025	0,989	0,987
60	0,378	0,461	0,417	0,413	1,031	0,987	0,983
65	0,322	0,420	0,365	0,357	1,045	0,990	0,983
70	0,261	0,375	0,309	0,295	1,057	0,991	0,977
75	0,198	0,332	0,253	0,229	1,078	0,999	0,975
80	0,132	0,290	0,199	0,158	1,096	1,006	0,964

(B) Avec une correction mathématique moyenne sur T (valeur T_2 de T) revenant à ne conserver qu'une réflexion dans le support, la somme $R+T_2$ reste identique aux faibles incidences et atteint à nouveau 1,00 à 80°. Nous avons indiqué, pour mémoire, la valeur T_1 de T obtenue lorsque l'on ne supprime mathématiquement que l'effet de la transmission du support†.

D'autres hypothèses concernant cette variation de la somme $R+T$ sont avancées plus loin (§ 5.1. (*c*)).

Cette correction s'exprime mathématiquement par

$$T_1=\frac{\tau_m}{T_0}\,;\quad T_2=\frac{\tau_m}{T_0}\cdot\frac{1}{1+R_0R'}\,;\quad T_3=\frac{\tau_m}{T_0}\cdot(1-R_0R'),$$

si l'on appelle (figure 5):

1. R_0 le facteur de réflexion à l'interface support–air;
2. R' le facteur de réflexion à l'interface support–couche;
3. T_0 le facteur de transmission de l'interface support–air;
4. τ_m la transmission mesurée expérimentalement.

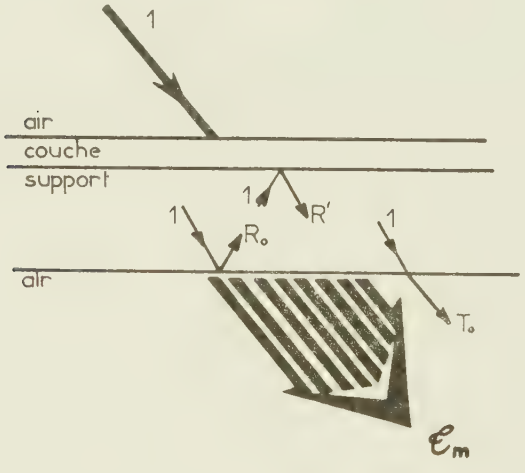


Figure 5. Réflexions multiples à l'intérieur du support de la couche mince étudiée.

Au voisinage de l'incidence normale, on remarque que la correction est faible: $\tau_m=0{,}682$; $T_1=0{,}713$; $T_2=0{,}704$; $T_3=0{,}704$ à 10°. Elle devient par contre très importante aux incidences élevées: $\tau_m=0{,}132$; $T_1=0{,}290$; $T_2=0{,}199$; $T_3=0{,}158$ à 80°.

† Le tableau 1 présente les valeurs de R_s+T_s pour les diverses corrections sur T_s. Nous avons choisi la vibration transmise perpendiculaire au plan d'incidence car c'est la plus sensible aux effets du support aux incidences élevées.

4.3. *Résultats*

Nous présentons ici les résultats de mesure de deux couches : une couche d'Au et une couche de TiO_2 déposées par évaporation sous ultra-vide sur des supports en borosilicate. Nous indiquons, pour chaque résultat la valeur du minimum de F_n (tableau 2).

Tableau 2. Caractéristiques optiques des deux couches mesurées.

Couche Au :				
$\lambda = 4550$ Å	$n = 1{,}377$	$k = 1{,}844$	$d = 177$ Å	$F_n = 0{,}0071$
$\lambda = 6100$ Å	$n = 0{,}265$	$k = 3{,}198$	$d = 176$ Å	$F_n = 0{,}0070$
Couche TiO_2 :				
$\lambda = 5500$ Å	$n = 2{,}639$	$k = 0$	$d = 772$ Å	$F_n = 0{,}0086$

5. Etude de la précision des mesures et des résultats

5.1. *Précision des mesures photométriques*

Sans faire une étude exhaustive de tous les critères de précision, nous citerons les plus significatifs :

(*a*) La reproductibilité des mesures est de 0,2 pour cent en valeur absolue.

(*b*) Des mesures de R et T sur la couche de TiO_2 ($\lambda = 5500$ Å) ont été effectuées en incidence quasi normale en lumière non polarisée sur un spectrophotomètre Cary 14. Nous comparons les valeurs ainsi obtenues à nos mesures de $(R_p + R_s)/2$ et $(T_p + T_s)/2$ effectuées à 10° (tableau 3).

(*c*) Le critère le plus significatif est certainement la vérification de la relation $R + T = 1$ pour une couche à priori non absorbante comme TiO_2 [8]. Comme nous l'avous déjà vu dans le tableau 1, la relation est parfaitement vérifiée aux incidences faibles. Par contre, quelque soit l'ajustement des corrections de l'effet du support, on observe une légère décroissance de la quantité $(R+T)$ lorsque l'angle d'incidence augmente. Ceci peut être attribué à divers phénomènes : diffusions parasites, très faible absorption de la couche se manifestant davantage lorsque l'épaisseur traversée est plus grande, donc aux fortes incidences ;

Tableau 3. Comparaison entre les mesures photométriques en incidence quasi normale effectuées sur un photomètre Cary 14 et sur notre photomètre.

Photomètre :	
$(R_p + R_s)/2 = 29{,}04$ pour cent	$(T_p + T_s)/2 = 68{,}71$ pour cent
Cary 14 :	
$R = 29{,}0$ pour cent	$T = 68{,}4$ pour cent

légère biréfringence due au pincement de la fixation (la couche étudiée étant déposée sur un support moins épais que ceux que nous utilisons habituellement). En conclusion, globalement on peut avancer une précision de l'ordre de 0,5 pour cent sur les mesures photométriques.

5.2. *Précision de la méthode d'optimisation*

On peut définir une sensiblité de la méthode d'optimisation permettant d'obtenir (n, k, d) comme la variation relative des caractéristiques optiques entraînées par une variation de l'ordre de 0,5 pour cent du minimum de F_n.

Dans le cas des échantillons Au et TiO_2 étudiés, cette sensibilité est grande, meilleure que 0,1 pour cent

$$\left(\frac{\Delta n}{n}, \frac{\Delta k}{k}, \frac{\Delta d}{d}\right) < 0{,}1 \text{ pour cent},$$

$$\frac{\Delta F_n}{F_n} < 0{,}5 \text{ pour cent}.$$

Mais il est plus important de savoir comment des erreurs expérimentales sur les mesures photométriques peuvent modifier la valeur du minimum de F_n, afin de définir un critère de précision de la méthode.

Dans ce but, nous avons introduit comme valeurs expérimentales, les valeurs théoriques de (R_p, R_s, T_p, T_s), correspondant aux valeurs (n, k, d) de la couche obtenues précédemment, en les entachant d'erreur.

Nous avons obtenu une nouvelle valeur F_n' du minimum de F_n et de nouvelles valeurs (n', k', d').

Pour les deux échantillons étudiés, nous avons introduit une erreur aléatoire de 2 pour cent sur (R_p, R_s, T_p, T_s). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Les erreurs expérimentales sur les mesures photométriques étant de l'ordre de 0,5 pour cent, la précision de la méthode d'optimisation pour la détermination des caractéristiques optiques est meilleure que 1 pour cent (en valeur relative) pour les échantillons étudiés.

Tableau 4. Comparaison entre les caractéristiques optiques obtenues à partir de nos mesures de R et T (n, k, d) et celles obtenues à partir de ces mesures entachées d'une erreur de 2 pour cent (n', k', d').

TiO_2	$n = 2{,}639$ $n' = 2{,}590$ $\frac{\Delta n}{n} = 2 \times 10^{-2}$		$d = 772$ Å $d' = 774$ Å $\frac{\Delta d}{d} = 3 \times 10^{-3}$	$F_n = 0{,}0086$ $F_n' = 0{,}0088$
Au	$n = 1{,}377$ $n' = 1{,}427$ $\frac{\Delta n}{n} = 3{,}5 \times 10^{-2}$	$k = 1{,}844$ $k' = 1{,}903$ $\frac{\Delta k}{k} = 3 \times 10^{-2}$	$d = 177$ Å $d' = 173$ Å $\frac{\Delta d}{d} = 2 \times 10^{-2}$	$F_n = 0{,}0071$ $F_n' = 0{,}0081$

5.3. *Précision des caractéristiques optiques obtenues*

Nous avons retenu trois critères :

(*a*) Accord entre les valeurs de l'épaisseur déterminées à différentes longueurs d'onde :

pour la couche Au :

$$\lambda = 4550\ \text{Å} \qquad d = 177\ \text{Å},$$
$$\lambda = 6100\ \text{Å} \qquad d = 176\ \text{Å}.$$

(*b*) Accord avec les mesures d'épaisseur par interférences de rayons X en réflexion (tableau 5).

(*c*) Accord avec les valeurs de n et k calculées à partie de mesures ellipsométriques.

Tableau 5. Comparaison entre les épaisseurs calculées à partir de nos mesures photométriques et celles obtenues par interférences de rayons X.

	λ Å	d photomètre Å	d rayons X Å
TiO_2	5500	772	771 ± 2
Au	4550 6100	177 176	171 ± 2

Les mesures effectuées sur un ellipsomètre construit dans notre laboratoire présentent une dispersion importante qui vient confirmer l'hypothèse avancée plus haut, pour la couche de TiO_2, de la présence d'une faible biréfringence due au pincement du support. De plus, le programme de calcul basé sur l'exploitation des mesures de ψ et Δ, azimuth et phase de la vibration elliptique réfléchie par l'échantillon sous divers angles d'incidence, n'inclut pas la correction des réflexions multiples dans le support (cf. § 4.2). La valeur moyenne de l'indice n obtenu par ellipsométrie est cependant en assez bon accord (1 pour cent) avec nos résultats (tableau 6).

Tableau 6. Comparaison entre les caractéristiques optiques calculées à partir de nos mesures photométriques et celles obtenues par mesures ellipsométriques.

Couche de TiO_2			
Photomètre	$n = 2{,}639$	$k = 0$	$d = 771$ Å
Ellipsomètre	$n = 2{,}61$	$k = 0$	$d = 790$ Å

6. Conclusion

Avec une précision de l'orde de 0,5 pour cent, ce photomètre se situe dans la gamme des appareils les plus précis actuellement fabriqués. Il présente l'avantage d'effectuer les mesures, avec cette précision, en incidence variable et en lumière polarisée. De plus, la souplesse de son montage lui permet d'utiliser les échantillons plans les plus divers.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier M. Demianiw qui a mis au point le programme d'optimisation et effectué les calculs sur ordinateur. M. Vuye qui a fait les mesures ellipsométriques de la couche de TiO_2. M. Giacomo, M. Abelès et Mlle Theye dont les conseils m'ont été très utiles pour la mise au point de l'appareil et la rédaction de cet article.

The interest of photometric measurements, with linearly polarized light, at variable incidences, on thin films or bulk samples, for investigation of surface properties is emphasized.

A new spectrophotometer allowing such measurements of reflectance and transmittance for wavelengths from 0·25 to 1 μ is described.

Measurements on semi-transparent thin films of Au and TiO_2 as well as the method of computation of the optical characteristics of the films are presented.

Some of the main factors commanding the accuracy of the photometric measurements are investigated, especially the defects of the sample and non-linearity of the detector; the relation $R+T=1$ is verified for non-absorbing thin films. The accuracy of the apparatus is found to be better than 0·5 per cent for photometric measurements.

Die Arbeit beschäftigt sich mit photometrischen Messungen auf dünnen Schichten und kompakten Stoffen im linear polarisierten Licht bei schiefem Einfall, um die Eigenschaften der Oberflächen zu erfassen.

Solche Messungen sind mit einem beschriebenen neuen Spektral-photometer möglich, wobei die Reflexion und Durchlässigkeit zwischen den Wellenlängen von 0,25 bis zu 1 μm untersucht werden können.

Der Bericht enthält die Messungen an halbdurchlässigen dünnen Schichten aus Au und TiO_2 sowie das Verfahren zur Berechnung der optischen Eigenschaften dieser Schichten.

Es werden einige der wichtigsten Faktoren für die Genauigkeit der Messungen behandelt, insbesondere Mängel der Proben und die Nichtlinearität des Empfängers; für nichtabsorbierende dünne Schichten wird die Beziehung $R+T=1$ bestätigt. Die Genauigkeit des Gerätes für photometrische Messungen ergab sich zu besser als 0,5 Prozent.

REFERENCES

[1] BENNETT, H. E., et BENNETT, J. M., 1967, *Physics of Thin Films*, Vol. 4 (New York, Londres: Academic Press), pp. 41–78.

[2] BAZIN, C., 1965, *C. r. hebd. Séanc, Acad. Sci., Paris*, **260,** 83.
GRANT, P. M., 1965, Technical Report n° HP 14 (Harvard University).
WARD, L., et NAG, A., 1967, *Br. J. appl. Phys.*, **18,** 277.
NILSSON, P. O., 1968, *Appl. Optics*, **7,** 435.
THEYE, M. L., 1968, Thèse de Doctorat (Paris).

[3] OTTO, A., 1968, *Z. Phys.*, **216,** 398.
KRETSCHMANN, E., 1971, *Z. Phys.*, **241,** 313.
KRÖGER, E., et KRETSCHMANN, E., 1970, *Z. Phys.*, **237,** 1.

[4] BENNETT, H. E., 1966, *Appl. Optics*, **8,** 1265.

[5] *American Institute of Physics Handbook*, 1957 (New York: McGraw-Hill), p. 6.

[6] FEDER, D. P., 1963, *Appl. Optics*, **2,** 1209.
BOUCHARD, M. G., 1966, *Proceedings of the International Symposium on Clausthal* (Göttingen: Vandenboeck & Ruprecht).

[7] MONIN, J., HOUDARD, J., BOUTRY, G. A., 1970, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* B, **270,** 200.

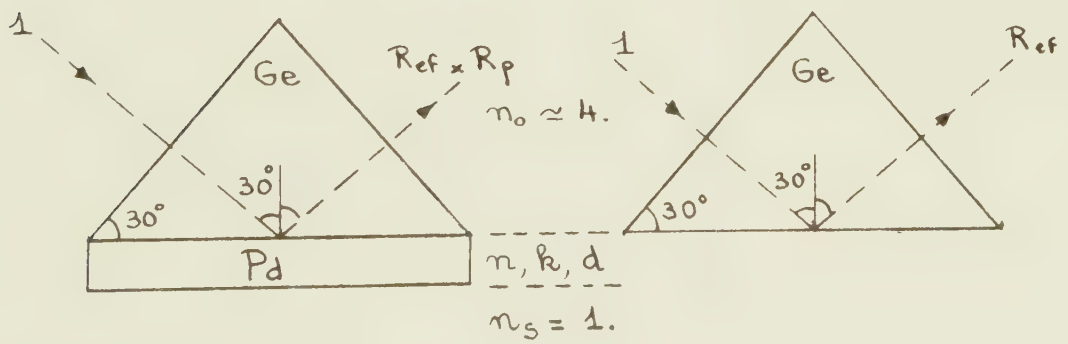
[8] BENNETT, J. M., et ASHLEY, E. J., 1972, *Appl. Optics*, **8,** 1749.

3.2.3. Détermination de l'indice complexe dans l'infra-rouge

Pour les mesures photométriques sur des échantillons métalliques en-deçà de 0.5 eV, nous ne disposions au laboratoire d'aucun spectrophotomètre. D'autre part, les appareils du commerce mesurant R et T en incidence normale ne pouvaient convenir. En effet, dans l'infra-rouge, les métaux sont très réfléchissants; dans le cas de couches minces, le facteur de réflexion est très proche de 1 et le facteur de transmission extrêmement faible.

3.2.3.1. Méthode de mesure

J'utilise la réflexion totale atténuée à l'interface du Ge et de la couche du matériau étudié. Le rôle du Ge, d'indice élevé (environ 4 dans l'infra-rouge) est d'abaisser le facteur de réflexion de l'ensemble. La couche mince du matériau étudié est déposée sur la base d'un prisme isocèle de Ge dont l'angle à la base correspond à l'angle d'incidence moyen sur la couche.



On dispose d'un prisme identique au premier, sans couche mince. Le rapport des flux réfléchis par le prisme avec couche et le prisme sans couche fournit directement le facteur de réflexion de la couche mince du matériau étudié entre un premier milieu: Ge (indice n_o) et un deuxième milieu: air (indice n_s). Le problème des mesures absolues, toujours difficile à ces énergies, est ainsi élégamment résolu; la précision obtenue est de l'ordre du %.

A partir de là plusieurs méthodes sont utilisables:
- mesure de R_p et R_s (Abelès {1963}) pour une seule incidence et résolution du système des 2 équations avec les deux inconnues n et k;
- mesure de R_p ou de R_s pour plusieurs incidences voisines de l'angle du prisme et détermination de n et k par une méthode d'optimisation.

J'ai retenu la seconde solution dans le cas de Pd et j'ai déterminé n et k à partir de l'ajustement des valeurs de la réflexion en lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence pour les incidences de 26°, 34° et 42°. Les courbes $R_s(\lambda)$ sont représentées sur la figure 46. Les résultats concernant la partie imaginaire de la constante diélectrique ε_2 ont été discutés dans le chapitre relatif à Pd et la courbe $(\hbar\omega)$ est représentée sur la figure 39.

3.2.3.2. Spectrophotomètre

J'ai adapté à ce type de mesures un appareil construit à l'Institut d'Optique de Paris (Burtin {1964}). Il s'agit

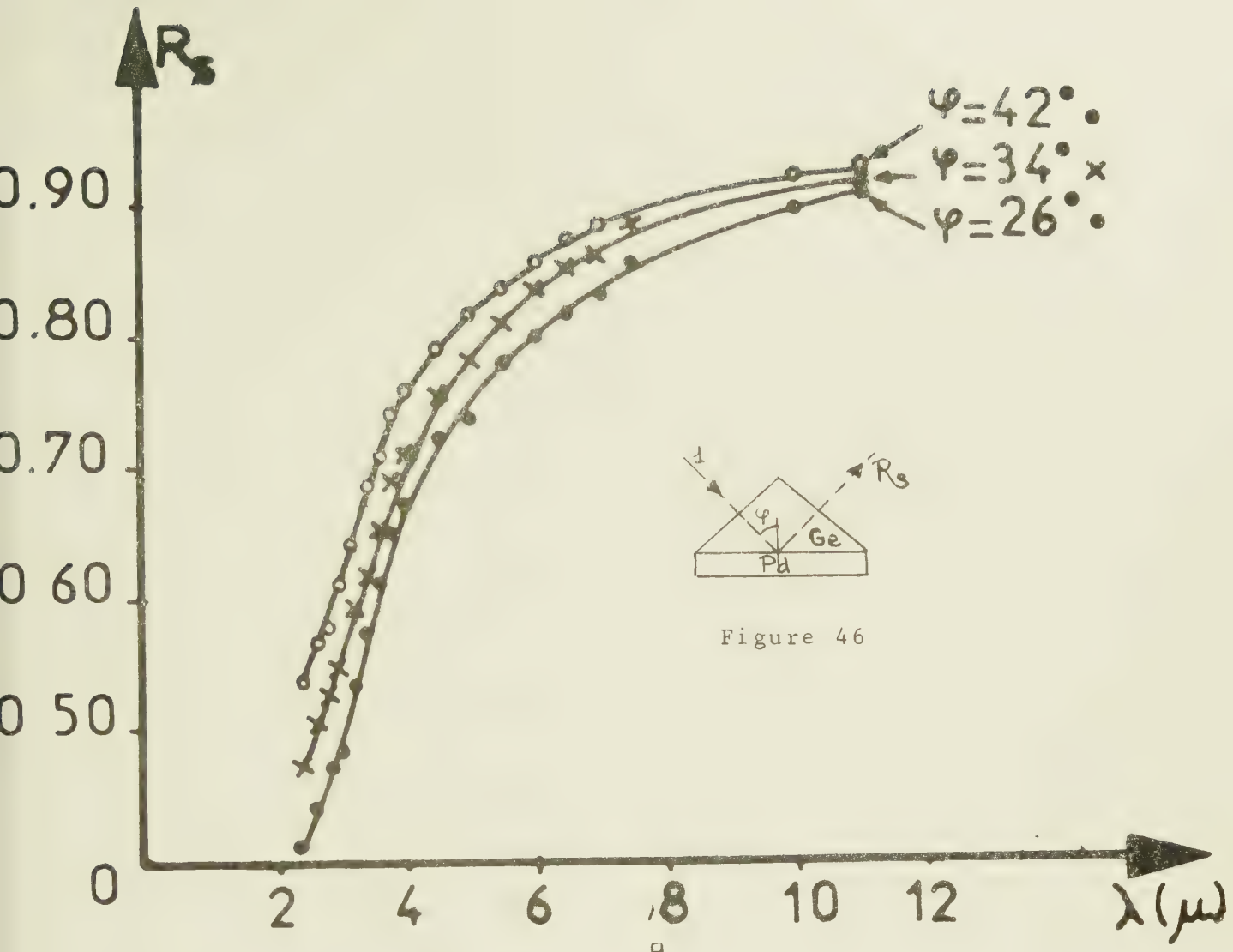
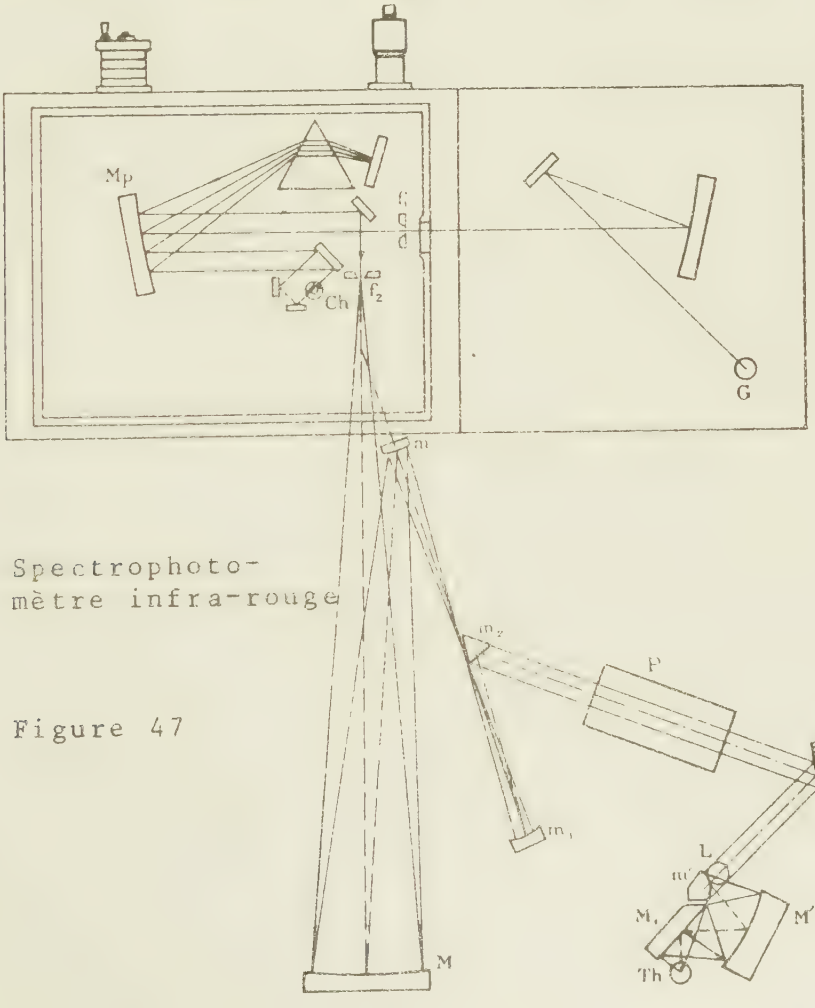


Figure 46



Spectrophotomètre infra-rouge

Figure 47

d'un spectrophotomètre infra-rouge permettant la mesure des facteurs de réflexion en lumière polarisée rectilignement à des incidences comprises entre 10 et 85°. L'ensemble est représenté par la figure 47. Le bloc de base: source et monochromateur provient d'un Perkin Elmer 112 U. On a ajouté à la sortie du monochromateur:

- un collimateur composé de 4 miroirs M, m, m_1 et m_2;
- un polariseur p;
- un goniomètre dont la platine centrale reçoit une glissière portant les échantillons, tandis que sur le bras mobile est installé le système récepteur (L, m', M, M', Th).

La partie électronique est celle fournie par Perkin Elmer. Voyons plus en détail chaque bloc:

- source, monochromateur, détecteur: la source est un globar (G) de 200 W. Le monochromateur présente une propriété intéressante: après un premier double passage à travers le prisme de NaCl, une partie seulement du spectre obtenu est modulée par un demi-cylindre tournant(Ch) puis dispersée à nouveau à travers le prisme avant de sortir par la fente f_2 du monochromateur. Comme seule la lumière modulée est amplifiée, ce dispositif permet d'éliminer la lumière parasite à basse énergie, ce qui est fondamental dans l'infra-rouge, tous les corps rayonnant dans ce domaine à la température ordinaire. Le détecteur est un thermocouple Perkin Elmer.

- collimateur: les mesures de réflexion à des inci-

cidences de l'ordre de 80° exigent que le faisceau tombant sur la couche soit parfaitement parallèle. L'optique placée à la sortie du monochromateur doit donc obéir aux conditions suivantes:

- être dépourvu d'aberrations;
- réduire la pupille de sortie du monochromateur afin d'obtenir un faisceau étroit qui, compte tenu de l'incidence élevée ne conduise pas à des dimensions d'échantillons rédhibitoires;
- conjuguer cette pupille du monochromateur avec la surface de l'échantillon;
- permettre de concentrer le maximum du flux lumineux sur la surface détectrice très réduite du thermocouple.

La loi de conservation de Clausius rend ces trois dernière conditions contradictoires. Compte tenu des caractéristiques du monochromateur, un compromis a été établi conduisant à une pupille de 9,3 mm de large sur 14 mm de haut, avec un collimateur à miroirs de type "Cassegrain" classique, sans obturation centrale, permettant d'éliminer presque complètement l'aberration sphérique.

- Polariseur: il s'agit d'un polariseur Perkin-Elmer à grille d'or déposée sur un support AgBr dont le taux de polarisation est de 99,9% au-delà de 2.5 μ. En-dessous de 2.5 μ, l'efficacité du polariseur décroît rapidement.

- Support d'échantillon: il permet d'amener dans le

faisceau alternativement deux prismes de Ge, la base de l'un étant recouverte de la couche à étudier et la base de l'autre étant nue.

- Système récepteur: il est placé sur le bras mobile du goniomètre. L'ensemble comporte 3 miroirs m', M', M_1 focalisant le faisceau sur la surface réceptrice. Le principe de correction des aberrations est identique à celui utilisé pour le collimateur.

Les réglages optiques sont effectués à l'aide d'une lunette autocollimatrice L placée sur la bras mobile.

C O N C L U S I O N

Au terme de cette étude, il s'avère que la théorie des niveaux liés virtuels utilisée ici pour rendre compte de l'absorption optique dans les alliages métaux nobles - Pd s'applique bien au-delà des très faibles concentrations pour lesquelles elle a été conçue.

Jusqu'à 15% at en Pd les paramètres du modèle entrant dans la formulation de l'absorption optique (1.3.3.) permettent un très bon ajustement des valeurs mesurées (2.2.1.). Dans ce domaine, le comportement physique des paramètres ainsi déterminés est en excellent accord avec le modèle de Friedel, moyennant une hypothèse complémentaire d'impuretés en interaction au-delà de 7% pour l'un d'entre eux (2.2.5.).

Les alliages étudiés s'écartent cependant du modèle initial conçu pour des matrices à électrons quasi-libres. Les métaux nobles présentent en effet des états de conduction plus ou moins fortement hybridés d, ce qui conduit à des incohérences par rapport à la théorie, notamment dans la variation qualitative de la demi-largeur du niveau lié virtuel avec la position du NLV par rapport au bas de la bande de conduction dans chaque matrice (2.2.1.).

Dans le but de préciser l'influence de l'hybridation

sp-d des fonctions d'onde des électrons de conduction de la matrice sur le NLV, il sera intéressant de compléter ce travail par l'étude de la même impureté Pd dans d'autres matrices à électrons de conduction "plus libres". Al constituerait, dans cet ordre d'idée, une bonne approximation et ne présenterait pas de trop grosses difficultés expérimentales. Les alcalins constitueraient la matrice idéale mais, compte tenu de leur forte réactivité, ils devraient être étudiés optiquement sous ultra-vide, ce qui devrait être possible, au laboratoire, d'ici peu.

Les alliages Ag-terres rares ont donné des résultats prometteurs, un niveau lié virtuel ayant vraisemblablement été mis en évidence optiquement pour la première fois dans Ag-Tm vers 3.3 eV (2.3.4.). Ces travaux demandent à être complétés afin de pouvoir appliquer quantitativement le modèle des NLV à ces alliages.

Les transitions interbandes dans Pd sont encore fort contestées. Les résultats très reproductibles obtenus sur des couches minces préparées très soigneusement m'ont permis de confirmer certaines structures (4.6 eV, 1.2 eV, 0.7 eV) et de souligner la sensibilité d'autres (0.7 eV, 2 eV) à des défauts de structure des échantillons (2.4.).

L'utilisation combinée de techniques optiques précises et d'études de structure par diffraction électronique m'a

permis de caractériser l'absorption optique dans les diverses phases cristallines α, α', β des alliages Cu-Pd. J'ai ainsi pu mettre en évidence dans la phase α (désordonnée) une absorption anormale vers 3.6-3.7 eV qui semble difficilement explicable à partir des diagrammes de bande des composants de l'alliage (2.3.3.).

Ces différentes études ont été rendues possibles grâce à l'utilisation de méthodes originales pour la détermination de la constante diélectrique complexe des matériaux étudiés (3.2.2. et 3.2.3.). Ces méthodes reposent sur l'utilisation de gonio-spectrophotomètres pour le visible et l'infra-rouge, travaillant en lumière polarisée, que j'ai conçus et mis au point au laboratoire. Ces appareils permettront de poursuivre l'étude des alliages mentionnés dans cette conclusion, mais ils pourront tout aussi bien être utilisés pour caractériser des matériaux anisotropes ou pour dresser des indicatrices de diffusion de matériaux rugueux utilisables, par exemple, en énergie solaire.

Comme toute thèse, cette étude est l'aboutissement d'un travail d'équipe, même si, pour sa réalisation, j'ai dû passer personnellement par tous les stades de l'artisanat. Et pourtant, je serai le seul à en recueillir les fruits les plus directs. La survie alimentaire et la reconnaissance par la "communauté scientifique" sont à ce prix dans notre société! C'est pourquoi je souhaiterais associer à la publication de ces recherches tous ceux qui, de près ou de loin, y ont collaboré par leur travail, leurs encouragements ou leur sympathie et en tout premier lieu mes amis du Laboratoire d'Optique des Solides.

Monsieur Abelès, mon directeur de recherches, qui m'a accueilli dans son laboratoire, encouragé et suivi au long de ce travail, Marie-Luce Thèye qui m'a guidé de ses conseils toujours pertinents dans l'interprétation des résultats et qui s'est attachée avec beaucoup de persévérance à la correction de la rédaction, David Beaglehole qui m'a introduit dans la subtilité des formulations du modèle des niveaux liés virtuels et de leur interprétation, Gérard Vuye, mon compagnon de manip. grâce à qui une bonne part de l'expérimentation a pu être menée à bien.

B I B L I O G R A P H I E

ABELES F., 1962, J. Phys. Rad., 23, 677.

ABELES F., 1963, Progress in Optics, Ed. E. WOLF, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 251.

ABELES F. et THEYE M.L., 1966, Surface Science, 5, 325.

ABELES F., 1972, in Optical Properties of Solids, edited by F. Abelès (North-Holland - Amsterdam), 108...

ANDERSON P.W., 1961, Phys. Rev., 124, 41.

BALLINGER R.A., et MARSHALL C.A.W., 1969, J. Phys., C 2, 1822.

BASSET M. et BEAGLEHOLE D., 1976, J. Phys. F 6, 1.

BEAGLEHOLE D., 1972, Physics Letters, 40A, 209.

BEAGLEHOLE D., 1975, J. Phys., F 5, 657.

BEKKER F.F., 1972, Phys. Lett., 41A, 301.

BIJVOET J, VAN DAM A.J. et VAN BEEK F., 1966, Sol. State Comm., 4, 455.

BROUERS J., BRAUWERS M. et RIVORY J., 1974, J. Phys., F 4, 928.

BURTIN R., 1964, Thèse, Paris.

CALLENDER A.B., SCHNATTERLY S.E., 1973, Phys. Rev., B7, 4385.

CAROLI B., 1963, Phys. Kondens. Materie, 1, 346.

CHRISTEUSEN N.E. et SERAPHIN B.O., 1971, Phys. Rev., B 4, 3321.

COLES B.R. and TAYLOR J.C., 1962, Proceed. of the Royal Society, A267, 139.

COUZINEAU M.M., 1970, Thèse, Paris.

DANIEL E. et FRIEDEL J., 1965, Low Temp. Phys. Proc. IX Inter. Conf? Colombus Pergamon Press, N.Y.

DEMANGEAT C., GAUTIER F. et RIEDINGER R., 1972, J. Phys., 33, 17.

DEVANT G., 1969, Thèse, Paris.

DREW H.D. et DOEZEMA R.E., 1972, Phys. Lett., 28, 1581.

DUGDALE J.S. et GUENAULT A.M., 1966, Phil. Mag., 13, 503.

DUJARDIN M.M. et THEYE M.L., 1970, J. Phys. Chem. Solids, 32, 2033.

EASTMAN D.E., 1970, Phys. Rev., B 2, 1.

EASTMAN D.E. et CASHION J.K., 1970, Phys. Rev. Lett., 24, 310.

EHRENREICH H. et PHILIPP H.R., 1962, Phys. Rev., 128, 1622.

FERRATON J.P., LEVEQUE G. et ROBIN-KANDARE S., 1975, J. Phys., F 5, 1433.

FONG C.Y., 1974, J. Phys., F 4, 775.

FRIEDEL J., 1954, Advanc. Phys., 3, 461.

FRIEDEL J., 1956, Can. J. of Phys., 34, 1190.

FRIEDEL J., 1958, Suppl. Nuovo Cimento, 7, 287.

FRIEDEL J., 1962, J. Phys. Radium, 23, 693.

GEISLER A.H. et NEWKIRK J.P., 1954, J. Metals, 6, 1076.

GURZHI R.N., 1959, Soviet Phys. JETP, 8, 673.

HÜFNER S., WERTHEIM G.K. et WERNICK J.H., 1973, Phys. Rev., B 8, 4511.

JOHNSON P.B. et CHRISTY R.W., 1974, Phys. Rev., B9, 5056.

KIESSIG H., 1931, Ann. Physik, 10, 769.
KIRKPATRICK S.,VELICKI B.,EHRENREICH H.,1970,Phys.Rev.,B1,3250.
KJÖLLERSTRÖM B., 1969, Phil. Mag., 19, 1207.
LAFAIT J. ,1974, C.R.Acad.Sc.Paris, B279,59.
LAO B.Y., DOEZEMA R.E. et DREW H.D., 1974, Solid State Comm., 15, 1253.
LEE P.M. et P.E. LEWIS, 1969, J.Phys.,C 2, 2089.
LEVIN K. et EHRENREICH H., 1971, Phys. Rev., B 3, 4172.

LINDE J.O., 1936, Thèse, Lund.

MOTT N.F. et JONES H., 1936, The theory of the properties of metals and alloys (Oxford University Press, London).

MYERS H.P., WALLDEN L. et KARLSSON Å, 1968, Phil. Mag., 18, 725.

MYERS H.P., NORRIS C. et DELBY B., 1969, Göteborg Institute of Physics Report, G1PR-013.

NAGEL S.R. et SCHNATTERLY S.E., 1974, Phys. Rev., B9, 1299.

NILSSON P.O., 1968, Appl. Opt., 7, 435.

NILSSON P.O., 1971, Phys. Script, à paraître.

NORRIS C. et MYERS H.P., 1971, J. Phys., F 1, 62.

PHILIBERT J., RIVORY J., BRYCKAERT D. et TIXIER R., 1970, J. Phys., D 3, 470.

RIVORY J., 1975, Thèse, Université de Paris.

ROWLAND T., CUSAK N.E. et ROSS R.G., 1974, J. Phys. F 4, 2189.

SEGALL B., 1962, Phys. Rev., 125, 109.

SEIB D.H. et SPICER W.E., 1970, Phys. Rev., B 2, 1676.

SCHUBERT K., KIEFER B., WILKENS M. et HAUFLER R., 1955, Z. Metallkunde, 46, 692.

SOVEN P., 1967, Phys. Rev., 156, 809.

SOVEN P., 1969, Phys. Rev., 178, 1136.

STERN E.A., 1966, Phys. Rev., 144, 545.

STERN E.A., 1967, Phys. Rev., 153, 673.

STOCKS G.M., WILLIAMS R.W. et FAULKNER J.S., 1973, J. Phys., F 3, 1688.

STOCKS G.M., WILLIAMS R.W. et FAULKNER J.S., 1971, Phys. Rev., 156, 1017.

SWENSSON B., 1932, Ann. d. Physik, 14, 699.

THEYE M.L., 1968, Thèse, Université de Paris.

THEYE M.L., 1970, Phys. Rev., B 2, 3060.

VEHSE R.C., ARAKAWA E.T. et WILLIAMS N.W., 1970, Phys. Rev., B1, 517.

VELICKY B., KIRKPATRICK et EHRENREICH H., 1968, Phys. Rev., 175, 747.

VUILLEMIN J.J., 1966, Phys. Rev., 144, 396.

WEAVER J.H. et BENBOW R.L., 1975, Phys. Rev., B12, 3509.

WILLIAMS G. et HIRST L.L., 1969, Phys. Rev., 185, 407.

ZIMAN J.M., 1961, Phys. Rev., 121, 1320.